THEORIE DER VERWEILZEIT NICHTREAKTIVER IONEN IN QUADERFÖRMIGEN EINREGIONZELLEN UND UNTERSUCHUNG EINIGER IONEN-MOLEKÜLREAKTIONEN MIT HILFE DER IONEN-CYCLOTRON-RESONANZ-SPEKTROMETRIE

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Chemie der

Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt/M.

von

JÜRGEN RASCH

aus Frankfurt/M.

Frankfurt/M. 1983

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523705_0027

THEORIE DER VERWEILZEIT NICHTREAKTIVER IONEN IN QUADERFÖRMIGEN EINREGIONZELLEN UND UNTERSUCHUNG EINIGER IONEN-MOLEKÜLREAKTIONEN MIT HILFE DER IONEN-CYCLOTRON-RESONANZ-SPEKTROMETRIE

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
vorgelegt beim Fachbereich Chemie der
Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt/M

von
Jürgen Rasch
aus Frankfurt/M

Frankfurt/M 1983

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Chemie der
Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main

Dekan : Prof. Dr. D. Rehm
Erster Berichterstatter : Prof. Dr. H. Hartmann
Zweiter Berichterstatter : Prof. Dr. F. Becker

Tag der Promotion : 24.8.1983

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINFÜHRUNG IN DIE IONEN-CYCLOTRON-RESONANZ-(ICR)-MASSENSPEKTROMETRIE	1
1.1 Die Beschreibung der Ionenbewegung in elektrischen und magnetischen Feldern	1
1.2 Massenspektrometrie mit Hilfe des ICR-Prinzips	3
1.3 Die Untersuchung von Ionen-Molekülreaktionen unter Anwendung der ICR-Massenspektrometrie	8
2. DURCHFÜHRUNG UND AUSWERTUNG DER EXPERIMENTE	10
2.1 Die untersuchten Verbindungen	10
2.2 Kurze Beschreibung der Meßanordnung und der experimentellen Vorgehensweise	11
2.3 Auswertung der Messungen	15
2.3.1 Über die Zeitabhängigkeit der Linienhöhe im Puls-ICR-Experiment	15
2.3.2 Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten durch nichtlineare Regressionsrechnung	19
3. THEORIE DER VERWEILZEIT NICHTREAKTIVER IONEN IN QUADERFÖRMIGEN EINREGIONZELLEN IM PULS-ICR-EXPERIMENT	21
3.1 Problemstellung	21
3.2 Mobilität und Diffusion im Magnetfeld	23
3.3 Die eindimensionale verallgemeinerte Diffusionsgleichung	25
3.4 Diskussion	42
4. KINETISCHE UNTERSUCHUNG DER REAKTIONEN NEGATIVER IONEN IN DISTICKSTOFFMONOXID BEI FAST THERMISCHER ENERGIE DURCH ICR-SPEKTROMETRIE	45
4.1 Problemstellung	45
4.2 Über die Druckmessung	46
4.3 Reaktionen und kinetisches Modell	48
4.4 Diskussion	51

5. DIE IONENCHEMIE DES DIMETHYLFLUORPHOSPHINS (Me_2PF) IN DER GASPHASE IM PULS-ICR-EXPERIMENT 55
5.1 Einführung 55
5.2 ICR-Massenspektren des Me_2PF 56
5.3 Ionen-Molekülreaktionen in Me_2PF im Puls-ICR-Experiment 60
5.4 Kinetische Untersuchung der Fluoridtransferreaktion des CH_3PF^+-Ions in Me_2PF 64
5.5 Über das Verhalten der Ionen des Tetramethyldiphosphins im Puls-ICR-Experiment 67
5.6 Über das Verhalten der Ionen des Dimethyltrifluorphosphorans (Me_2PF_3) im Puls-ICR-Experiment 71
5.7 Diskussion 75

6. ZUSAMMENFASSUNG 83

7. ANHANG 84

8. LITERATURVERZEICHNIS 88

1. EINFÜHRUNG

1.1 Die Beschreibung der Ionenbewegung in elektrischen und magnetischen Feldern

Bewegt sich ein Ion der Masse m und der Ladung q im Vakuum in einem räumlich homogenen und zeitlich konstanten Magnetfeld der Stärke B, so gilt die folgende Bewegungsgleichung (1.1:1)[§].

(1.1:1)
$$m\dot{\underline{v}} = q\,\underline{v} \times \underline{B}$$

Legt man die z-Achse in Richtung des Magnetfeldes, dann ist die Geschwindigkeit in der x-y-Ebene betragsmäßig konstant, ändert aber ständig ihre Richtung. Parallel zum Magnetfeld wird die Bewegung nicht beeinflußt. Das Ion beschreibt Schraubenbahnen um die Magnetfeldlinien mit dem Radius r = mv/(qB). Die Frequenz ω_c dieser Rotation in der Ebene senkrecht zum Magnetfeld ist die fundamentale Größe in jedem Ionen-Cyclotron-Resonanz-(ICR)-Experiment (1-7). Es gilt $\omega_c = qB/m$, ω_c ist also von der Geschwindigkeit v des Ions unabhängig. Durch die Bestimmung der verschiedenen Cyclotronfrequenzen eines Ionenschwarmes wird in der ICR-Massenspektrometrie ein Massenspektrum erhalten. Diese Bestimmung geschieht unter Ausnutzung der Wechselwirkung des Ions mit einem elektrischen Wechselfeld. Denn wirkt zusätzlich senkrecht zum Magnetfeld $\underline{B}$ ein elektrisches Wechselfeld $\underline{E}(t)$, so kann das Ion Energie aufnehmen und seine Geschwindigkeit vergrößern; dadurch nimmt dann auch der Radius der Schraubenbahn zu. Es gilt die Bewegungsgleichung (1.1:2).

(1.1:2)
$$m\dot{\underline{v}} = q\,\underline{v} \times \underline{B} + q\,\underline{E}(t)$$

Nach Zerlegung des Wechselfeldes mit der Frequenz ω_1 und der Intensität E_1 in Komponenten und Vernachlässigung der Anteile mit falschem Drehsinn erhält man die in (1.1:3) angegebene Beschreibung der Ionenbahn.

---

§ Punkte sollen die Ableitung einer Größe nach der Zeit symbolisieren; einfache Unterstreichung kennzeichnet Vektorcharakter, doppelte Tensoren.

(1.1:3) $$v(t) = v_0 e^{-i\omega_c t} + \frac{qE_1}{2m(\omega_c-\omega_1)}\left(e^{-i\omega_1 t} - e^{-i\omega_c t}\right)$$

$$r(t) = \frac{iv_0}{\omega_c}\left(e^{-i\omega_c t}-1\right) + \frac{iqE_1\omega_1\omega_c}{2m(\omega_c-\omega_1)}\left(\omega_c e^{-i\omega_1 t} - \omega_1 e^{-i\omega_c t} - (\omega_c-\omega_1)\right) + r_0$$

Daraus erhält man für die kinetische Energie T(t) des Ions unter Vernachlässigung seiner Anfangsenergie:

(1.1:4) $$T(t) = -\frac{q^2E_1^2}{2m(\omega_c-\omega_1)^2}\sin\left[0.5(\omega_c-\omega_1)t\right]$$

Die aufgenommene Leistung A(t) ist dann wie in (1.1:5) angegeben.

(1.1:5) $$A(t) = \frac{d}{dt}T(t) = -\frac{q^2E_1^2}{4m(\omega_c-\omega_1)}\sin\left[(\omega_c-\omega_1)t\right]$$

Die Gestalt der Resonanzlinie erhält man aus (1.1:5) durch Integration über die momentane Leistungsaufnahme A(t) multipliziert mit der augenblicklichen Anzahl absorbierender Teilchen. Der Grenzübergang $\omega_1 \rightarrow \omega_c$ liefert die Linienhöhe an der Resonanzstelle.
Wirkt auf das Ion im Magnetfeld hingegen ein statisches elektrisches Feld E z.B. in y-Richtung senkrecht zur Richtung des magnetischen Feldes, so kommt es zu einer Zykloidenbewegung des Ions senkrecht zu beiden Feldern. Mit $\omega_c = qB/m$ und $v_d = E/B$ erhält man die folgende Beschreibung der Bewegung (1.1:6)

(1.1:6) $$\left(x - \frac{v_y^0}{\omega_c} - v_d t\right)^2 + \left(y + \frac{v_x^0 - v_d}{\omega_c}\right)^2 = \frac{\left((v_x^0-v_d)^2 + v_y^{0\,2}\right)}{\omega_c^2}$$

Die Größen v_x^0 und v_y^0 stellen die Komponenten der Anfangsgeschwindigkeit in der jeweiligen Richtung dar. Die Gleichung (1.1:6) beschreibt eine Zykloide bzw. Trochoide, je nach dem Verhältnis der Anfangsgeschwindigkeiten zueinander. Die mittlere Geschwindigkeit in Richtung der positiven x-Achse beträgt v_d unabhängig von der Anfangsgeschwindigkeit und dem Quotienten aus Ladung und Masse des Ions. Diese Bewegung senkrecht zu beiden Feldern wird als Driftbewegung bezeichnet. Für die Aufnahme eines ICR-Massenspektrums muß sich ein Ionenschwarm eine gewisse Mindestzeit in der Meßzelle aufhalten. Die bisher beschriebenen elektrischen Felder lassen die Bewegung in Richtung des Magnetfeldes unbeeinflußt. Um zu verhindern, daß die Ionen in dieser Richtung verloren gehen, wird an zwei Zellenplatten parallel zum Magnetfeld ein abstoßendes Potential

angelegt. Dadurch kommt es zu Oszillationen um die Mittelebene senkrecht zum Magnetfeld. Da durch dieses Potential die Bewegung der Ionen eingeschränkt wird, nennt man es Trappingpotential. Leider ist es nicht möglich, die beschriebenen Feldkonfigurationen so in der Praxis zu realisieren. Die gewonnene Beschreibung ist folglich nur als Näherung der wirklichen, ungleich komplexeren Bewegung anzusehen. Durch die Überlagerung verschiedener elektrischer Felder werden die Bewegungsgleichungen stark gekoppelt (8-12,14-15). Der Einfluß von Stößen der Ionen mit Neutralteilchen ist nur näherungsweise beschreibbar (13,16-18,52). In theoretischen Untersuchungen des Verhaltens der Ionen im Inneren einer ICR-Apparatur wurde die Wechselwirkung der Ionen untereinander durch Raumladungseffekte fast immer vernachlässigt. Man kann versuchen, die wirkliche Bewegung der Ionen als Überlagerung der einfachen Grundtypen, die bisher geschildert wurden, zu verstehen, doch muß man sich über den approximativen Charakter eines solchen Vorgehens immer klar sein. So erhält man drei Beiträge: erstens die Cyclotronrotation senkrecht zum Magnetfeld, zweitens die Trappingoszillation parallel zum Magnetfeld und drittens die Drift des Cyclotronrotationszentrums senkrecht zum Magnet- und zum elektrischen Feld. Die Frequenzen dieser Bewegungen nehmen in der angegeben Reihenfolge ab. Zusätzlich muß noch die Vergrößerung des Cyclotronrotationsradiuses durch Energieresonanzabsorption (16,19-21) berücksichtigt werden.

1.2 Massenspektrometrie mit Hilfe des ICR-Prinzips

Seit der Entwicklung des Omegatrons (22,23) im Jahre 1949 hat es eine Vielzahl verschiedener Bauformen von Cyclotronmassenspektrometern gegeben. Es soll nun eine kurze Einführung in die Technik moderner ICR-Spektrometer folgen.
Zweckmäßigerweise erfolgt eine Klassifikation nach a) dem verwendeten elektrischen Feld und b) der Methode des Ionennachweises. Verwendet man ein konstantes elektrisches Feld, indem an zwei Platten senkrecht zum Magnetfeld eine Spannung angelegt wird, so spricht man von einer Driftzelle. Charakteristisch ist der geradlinige Verlauf der Driftbahn durch die Zelle. Das erste kommerzielle ICR-Spektrometer (24,25) war mit einer Dreisektionendriftzelle

ausgestattet. Die Erzeugung der Ionen geschieht im Hochvakuum durch Elektronenstoß in der Quellenregion. Die Ionen driften entlang der Längsachse der Zelle. Sie werden durch das Trappingfeld an den Seitenplatten in der Mitte der Zelle gehalten; allerdings erzeugt das Trappingfeld eine kleine Verschiebung der effektiven Cyclotronfrequenz (15). Dann driften die Ionen in die Analysatorregion, wo sie, wie unten beschrieben wird, nachgewiesen werden. In der sich anschließenden Kollektorregion wird der Ionenstrom an die Seitenplatten geleitet und mit einem Elektrometer gemessen. Nähere Details sind der Abbildung I zu entnehmen. Durch die räumliche Trennung wird die gegenseitige Wechselwirkung und Störung der verschiedenen oben erwähnten Prozesse vermindert.
In der Viersektionendriftzelle (26-27) gibt es zusätzlich zwischen Quellen- und Analysatorregion noch eine Reaktionsregion; durch die größere Länge der Zelle ist auch die Flugzeit der Ionen größer. Dadurch können Reaktionen der Ionen mit Neutralteilchen besser nachgewiesen werden. Zur Untersuchung der kinetischen Energie von Ionen fand eine Fünfsektionenzelle (28) Verwendung. Im Gegensatz zur an den Enden offenen Driftzelle ist eine Einregionzelle rundum geschlossen. Durch die Form des elektrischen Feldes in der Einregionzelle entstehen geschlossene Driftbahnen. Dadurch ist die Aufenthaltsdauer der Ionen in diesem Zellentyp sehr viel größer als in der Driftzelle. Man unterscheidet Einregionzellen mit Quadersymmetrie (29) und mit Zylindersymmetrie (30-31). Eine quaderförmige Einregionzelle ist in der Abbildung II zu sehen.
Eine Zwischenstellung nimmt die von Beauchamp und McMahon (32) entwickelte Driftzelle mit Trappingmöglichkeit ein. Der Aufbau ähnelt einer normalen Driftzelle, jedoch schließt sich an die Quellenregion eine Zone an, die mit Drahtnetz auf beiden Seiten abgeschlossen ist. Wird dieses Netz der Ladung der Ionen entsprechend mit einem abstoßenden Potential belegt, so sind die Ionen getrappt und haben Zeit, Ionen-Molekülreaktionen einzugehen. Dann werden sie aus dieser sogenannten Reaktionszone herausgedriftet, um nachgewiesen zu werden.
Beim Ionennachweis anhand der Resonanzabsorption unterscheidet man zwei Verfahrensweisen, ein ICR-Massenspektrum zu registrieren: Man beobachtet die Energieabsorption bei fester Einstrahlfrequenz und stimmt das Magnetfeld durch, um der Reihe nach alle Ionensor-

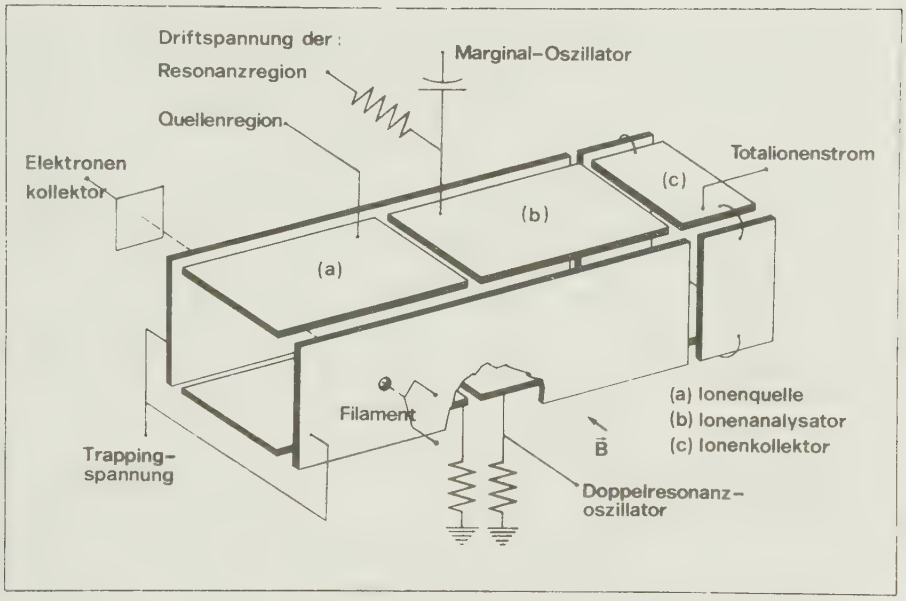


Abbildung I : Dreisektionenzelle

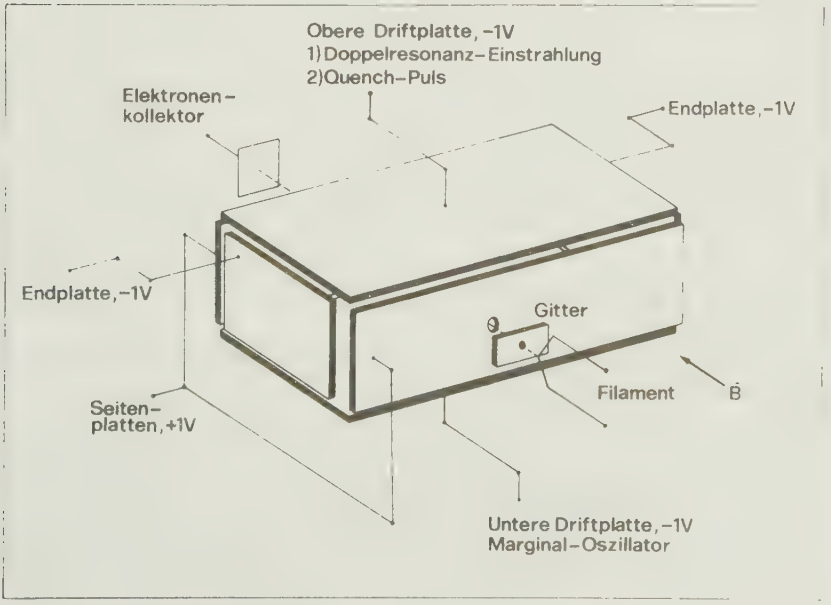


Abbildung II : Quaderförmige Einregionzelle

ten zur Resonanz zu bringen. Die Aufnahme von Massenspektren durch Änderung des Magnetfeldes setzt eine niedrige obere Grenze für die Wiederholungsrate des ICR-Experiments. Außerdem entstehen Unterschiede in der Aufenthaltsdauer verschieden schwerer Ionen.
Oder man verfährt umgekehrt, indem man die Anregungsfrequenz bei konstantem Magnetfeld variiert. Allerdings entspricht einem typischerweise interessanten Massenbereich ein sehr breites Spektrum von Cyclotronfrequenzen. Da die zur Aufnahme von ICR-Massenspektren notwendige gleichmäßige Empfindlichkeit in einem derart breiten Frequenzbereich schwierig zu realisieren war, arbeiteten alle frühen Spektrometer bei konstanter Einstrahlfrequenz und variablem Magnetfeld.
Im schon erwähnten Omegatron wird dem Ion zu seinem Nachweis solange Energie zugeführt, bis der Bahnradius so groß geworden ist, daß die Auffängerelektrode getroffen wird. Dieser Ionenstrom wird mit einem Elektrometer gemessen. Ganz ähnlich funktioniert in der ICR-Massenspektrometrie die Total-Ion-Current-(TIC)-Nachweismethode (33). Man arbeitet normalerweise bei konstantem Magnetfeld mit einer Viersektionendriftzelle und verfolgt die Abnahme des Totalionenstromes in der Kollektorregion mit einem hochempfindlichen Elektrometer, während ein Hochfrequenzsender mit konstanter Amplitude durch den Bereich der möglichen Cyclotronfrequenzen durchgestimmt wird. Durch die Energieabsorption im Resonanzfall fliegen diejenigen Ionen, die die momentane Einstrahlfrequenz als Cyclotronfrequenz besitzen, an die Wand der Zelle und gehen dort durch Neutralisation verloren. Folglich nimmt der Totalionenstrom um einen entsprechenden Teil ab. Auf diese Art und Weise können die relativen Mengen verschiedener Ionensorten in der Zelle bestimmt werden. Nachteilig macht sich hierbei - analog zu den Verhältnissen beim Omegatron - die geringe Empfindlichkeit und das kleine Auflösungsvermögen bemerkbar.
Ein Vorteil dieser Methode ist die Konstanz der Detektorsensibilität über den gesamten Massenbereich.
Die Energieabsorption kann auch unmittelbar zum Nachweis der Ionen verwendet werden (34-36). Im Marginal-Oszillator-(MO)-Detektor benutzt man einen Schwingkreis hoher Güte, in dem die Seitenplatten der ICR-Zelle einen Teil der Kapazität bilden. Die Energieabsorption der Ionen macht sich in diesem Kreis als zusätzliche Dämpfung

bemerkbar. Bei einem amplitudenbegrenzten Rückkopplungsmechanismus wird durch die Änderung der Güte des Schwingkreises ein Amplitudenabfall verursacht. Daraus erhält man ein Signal, das proportional zur Anzahl der Ionen in der Zelle ist.
Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, verwendet man bei ICR-Messungen mit einer Driftzelle häufig eine Modulationstechnik. Eine Hilfsgröße des Experiments, z.B. die Elektronenenergie (37), das Magnetfeld oder die Driftspannung in der Quellenregion (25), wird mit einer niedrigen Frequenz moduliert und das MO-Detektorausgangssignal mit derselben Frequenz phasenempfindlich demoduliert. Das ICR-Massenspektrum wird durch langsames Durchstimmen des Magnetfeldes aufgenommen.
Eine Alternative zum kontinuierlich arbeitenden MO-Detektor bildet der gepulste MO-Detektor (38-39). Dieser ermöglicht die Verwendung der schon beschriebenen Einregionzellen im Puls-ICR-Experiment (29,30,40-43). Die Vorgänge Ionenerzeugung, -nachweis und -vernichtung laufen zeitlich getrennt ab statt räumlich getrennt wie in einer Driftzelle. Massenspektren werden durch Variation des Magnetfeldes erhalten, die in der Kinetik der Ionen-Molekülreaktionen wichtigen Konzentrations-Zeit-Kurven einer bestimmten Ionenart durch Änderung der Reaktionszeit zwischen Erzeugung und Nachweis der Ionen bei gleichzeitiger Konstanthaltung aller übriger Parameter.
Ein wichtiger Nachteil aller MO-Detektoren ist die masseabhängige Empfindlichkeit, die eine rechnerische Korrektur der gemessenen Intensitäten verlangt. Durchstimmbare MO-Detektoren konnten sich nicht durchsetzen, vor allem weil die Empfindlichkeit zu uneinheitlich war.
Das ICR-Gerät von Wobschall (44) war mit einem Brückendetektor ausgerüstet. Später kam man von dieser Detektionsmethode völlig ab und erst McIver (45) baute wieder einen Kapazitätsbrückendetektor. Dieser wird normalerweise mit einer Einregionzelle verwendet, ist im Prinzip aber mit jedem Zellentyp kombinierbar. Die Empfindlichkeit ist masseunabhängig und das Signal-Rausch-Verhältnis günstiger als bei MO-Detektoren.
Es ist möglich, beim ICR-Experiment die Energieeinstrahlung und den Empfang der Reaktion der Ionen zeitlich zu entkoppeln. Beim Fourier-Transform-(FT)-ICR-Experiment (46) strahlt man während

einer kurzen Anregungsperiode das zur Resonanz aller interessierenden Ionensorten nötige Frequenzband mit hoher Intensität ein. Danach empfängt man breitbandig ein Signal, das durch Induktionsströme der rotierenden Ionenwolke verursacht wird, verstärkt, digitalisiert und frequenzanalysiert durch FT-Analyse. Der Trend bei der Neuentwicklung von ICR-Geräten geht zur Zeit zur Verwendung des FT-Nachweises und eines supraleitenden Solenoidmagneten hoher Feldstärke. Auf diese Weise sind stundenlange Verweilzeiten und ein Auflösungsvermögen von mehr als 10^6 erreichbar (47).

1.3 Die Untersuchung von Ionen-Molekülreaktionen unter Anwendung der ICR-Massenspektrometrie

Die ICR-Massenspektrometrie in ihren verschiedenen Varianten ist die am häufigsten verwendete Methode, um Ionen-Molekülreaktionen bei fast thermischer Energie zu untersuchen (48-51). Ein wichtiger Vorzug gegenüber konventionellen Massenspektrometern liegt in der längeren Verweilzeit der Ionen. Man kann bei niedrigen Drucken und fast thermischen Energien Reaktionen verfolgen, Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten messen und Gleichgewichtskonstanten bestimmen. Die ICR-Doppelresonanz (25) gestattet es, Zuordnungen zwischen Primärionen und Produktionen zu treffen, um so Ionenchemie zu betreiben. Dazu beobachtet man bei konstantem Magnetfeld an der Resonanzstelle einer bestimmten Ionenart die Änderung der Intensität dieser Resonanz beim Durchstimmen eines zweiten Oszillators durch den Bereich der Cyclotronfrequenzen möglicher Eduktionen. Eine Änderung der Intensität beruht auf der Ejektion von Eduktionen bei größeren Einstrahlamplituden oder auf der Abhängigkeit der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten von der kinetischen Energie der Eduktionen (56).
Die Drift- und die Puls-ICR-Spektrometrie haben unterschiedliche Zeitskalen, so daß die erste sich zur Untersuchung von Reaktionen mit Reaktionszeiten in der Größenordnung von Millisekunden, die zweite sich hingegen zum Nachweis von Produktionen langsamer oder vielstufig ablaufender Reaktionen eignet.Außerdem ist die Puls-ICR-Spektrometrie zur kinetischen Untersuchung von Ionen-Molekülreaktionen in der Gasphase sehr gut geeignet. Die direkt

kontrollierbaren Reaktionszeiten erleichtern die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten im Vergleich zu den indirekten Verfahren bei Verwendung der Drift-ICR.
Davon wird in der vorliegenden Arbeit Gebrauch gemacht, um Reaktionen negativer Ionen in N_2O und positiver Ionen in Dimethylfluorphosphin zu untersuchen und um einige Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen. Dazu muß die theoretische Zeitabhängigkeit der Höhe des Resonanzsignals hergeleitet werden. Als Brückenschlag zur Untersuchung extrem langsamer bzw. nichtreaktiver Prozesse und für ein besseres prinzipielles Verständnis der Einregionzelle wird eine Theorie des diffusiven Ionenverlustes entwickelt.

2. DURCHFÜHRUNG UND AUSWERTUNG DER EXPERIMENTE

2.1 Die untersuchten Verbindungen

Distickstoffmonoxid (N_2O) wurde von der Firma Messer-Griesheim (Frankfurt/M.) bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet.
Dimethylfluorphosphin (Me_2PF) wurde aus der Chlorverbindung durch Halogenaustausch mit aktivem KF (118) bzw. mit NaF (126) hergestellt.
Dimethyltrifluorphosphoran (Me_2PF_3), Tetramethyldiphosphin (Me_2PPMe_2) und Dimethylchlorphosphin wurden nach Literaturmethoden gewonnen (120)[§].
Alle phosphororganischen Verbindungen wurden in Vorratsgefäßen aus Glas mit Schliffhähnen unter Vakuum bei 77 Kelvin aufbewahrt, um Zersetzung und Reaktion mit Schliffett zu vermeiden.

Me_2PF reagierte bei den Messungen am Anfang einer Meßperiode deutlich, später nachlassend stark vermutlich mit Metallteilen im Vakuumsystem, so daß auch Signale vom Reaktionsprodukt $MePF_2$ erhalten wurden. Auch Me_2PPMe_2 reagierte durch Zersetzung an Metallteilen zum Dimethylphosphin, doch auch hier ließ die Reaktion mit der Zeit nach.
Die Reinheit der Substanzen wurde anhand ihrer ICR-Spektren bei niedrigem Druck überprüft. Über die oben erwähnten, unvermeidbaren Zersetzungsprodukte hinausgehende Verunreinigungen konnten i.a. nicht nachgewiesen werden. Spezielle Probleme mit der Reinheit einer Substanz werden bei der Behandlung der jeweiligen Spektren diskutiert.

[§]An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. K.-P. Wanczek für einige Proben der obigen Phosphorverbindungen sowie für die Möglichkeit, in seinem Laboratorium an der Universität Bremen Umsetzungen durchzuführen, danken.

2.2 Kurze Beschreibung der Meßanordnung und der experimentellen Vorgehensweise

Die ICR-Meßzelle besteht aus Vachroniumplatten (Vakuumschmelze,Hanau) und deren Träger aus Vespelkunststoff (DuPont,Genf,Schweiz) und befindet sich in einem Hochvakuumsystem aus Edelstahl zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten (Varian,Palo Alto,USA). Die Maße der verwendeten quaderförmigen Einregionzelle betragen a=c=2.22 cm und b=8.89 cm; die Spannungen an den Platten betragen bei der Untersuchung positiver Ionen typischerweise -0.5 an den Seiten- und End- und +1.0 Volt an den Trappingplatten. Das Vakuum - typischerweise im Bereich 10^{-8} bis 10^{-4} Torr- wird mit einer Turbomolekularpumpe (TPU 200,Pfeiffer,Asslar) mit mechanischer Vorpumpe (DUO 012,Pfeiffer) erzeugt. Die Druckmessung geschieht bei niedrigen Drucken mit einem Ionisationsvakuummeter nach Bayard-Alpert (IMG 010,Balzers,Lichtenstein) oder bei hohen Drucken mit einem Kapazitätsvakuummeter (MKS Baratron, MKS Instruments,München). Bei kinetischen Messungen eicht man das gasartabhängige Ionisationsvakuummeter bei relativ hohen Drucken mit dem Kapazitätsvakuummeter, das unempfindlicher und zur Messung des niedrigen Druckes nicht in der Lage ist und extrapoliert diese Eichung zu niedrigen Drucken. Die zu messenden Substanzen werden aus dem unabhängig evakuierbaren (DUO 012,Pfeiffer) Einlaßsystem durch Leckventile (Varian,Palo Alto,USA) kontrolliert in das Hauptsystem eingelassen. Zur Ionenerzeugung dient ein Elektronenstrahl aus einem Rheniumfilament, der mit Hilfe eines Gitters gesteuert werden kann. Die Elektronen durchlaufen eine einstellbare Potentialdifferenz und haben, wenn nicht anders angegeben, eine Energie von 30 eV. Der Teil der Apparatur mit dem Elektromagneten und dessen Steuerung stammt vom Varian ICR-Spektrometer V-5900 "Syrotron".
Bei Verwendung einer Driftzelle wird auch der MO-Detektor und die diesem zugeordnete Elektronik von diesem Gerät benutzt.
Die Abbildung III zeigt den detaillierten Aufbau des verwendeten Puls-ICR-Spektrometers. Die Steuerpulse für Ionenerzeugung, -nachweis und - entladung leiten sich von einem Sägezahngenerator als Zeitbasis ab. Die verwendete Pulssequenz ist in Abbildung IV zu sehen. Ein Scangenerator dient zur Aufnahme von Konzentrations-Zeit-Kurven durch Änderung der Reaktionszeit und zur Auftrittspotentialmessung durch Änderung der Elektronenenergie. Die verschiedenen

Plattenspannungen sind einzeln einstellbar und stabilisiert und werden mit den Pulsen gemischt an die Zelle geleitet. Der Nachweis der Resonanzabsorption der Ionen geschieht mit einem gepulsten MO-Detektor. Das Signal wird durch Filterung, Verstärkung und Integration aufgearbeitet und über einen x-y-Schreiber ausgegeben. Um die zeitliche Abfolge der Pulse zu kontrollieren, wird ein Oszilloskop verwendet. Für ein normales Doppelresonanzspektrum wird der Doppelresonanzoszillator von der Magnetfeldsteuerungsspannung bei konstantem, der Masse des betrachteten Ion entsprechendem Magnetfeld durch die Resonanzfrequenzen möglicher Eduktionen durchgestimmt. Bei einem Detuningexperiment wird das Magnetfeld in der Umgebung der Resonanzstelle eines Ion geändert, während gleichzeitig der Doppelresonanzoszillator die Resonanzfrequenz eines einzigen Eduktions mit jeweils unterschiedlicher Intensität einstrahlt. Dieses Experiment bietet die Möglichkeit, Änderungen der Linienhöhe durch Verschiebung von echten Doppelresonanzen zu unterscheiden. Es wurden im allgemeinen starke Detuningeffekte beobachtet Deren Ursprung ist teilweise in der Literatur noch nicht befriedigend verstanden; meistens wird mit der Beeinflussung der Ionenintensität über Raumladungseffekte argumentiert.

Zu den Messungen wurde das jeweilige Vorratsgefäß an das Einlaßsystem des Spektrometers angeschloßen, wenn nötig aufgetaut und dabei der Hahn solange geöffnet, bis im Einlaßsystem ein Druck von einigen Torr herrschte. Das Vorratsgefäß wurde dann geschloßen, wenn nötig wieder eingefroren und entfernt. Aus dem Einlaßsystem konnte danach ein kontinuierlicher Substanzstrom in das die Zelle umgebend Hauptvakuumsystem gelassen werden.

Durch Ausheizen der Apparatur für mehrere Stunden wurde ein Basisdruck in der Größenordnung 5×10^{-8} Torr erreicht. Der Meßdruck lag typischerweise im Bereich 1×10^{-6} bis 1×10^{-4} Torr beim Puls-ICR-Experiment und bis 5×10^{-4} Torr in der Drift-ICR-Zelle.

In der Diskussion der Ionenchemie wird abkürzend von der Masse von Ionen gesprochen, wenn exakter ihr Verhältnis von Masse zu Ladung gemeint ist. Dabei soll diese Ladung als Einfachladung vorausgesetzt werden, wenn nichts anderes angegeben wird.

Die in verschiedenen Tabellen bei Messungen mit phosphororganischen Verbindungen angegebenen Summenformeln sind auf der Grundlage anderer massenspektrometrischer Untersuchungen plausibel. Exaktere

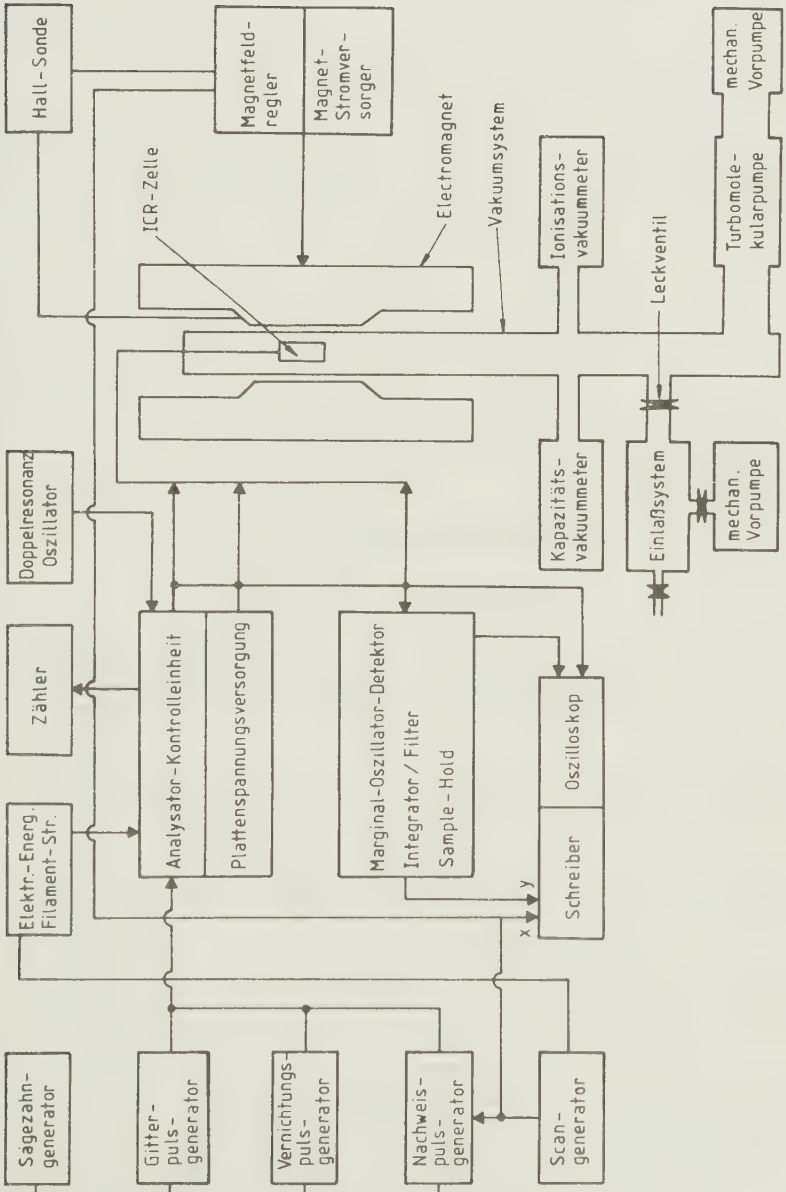
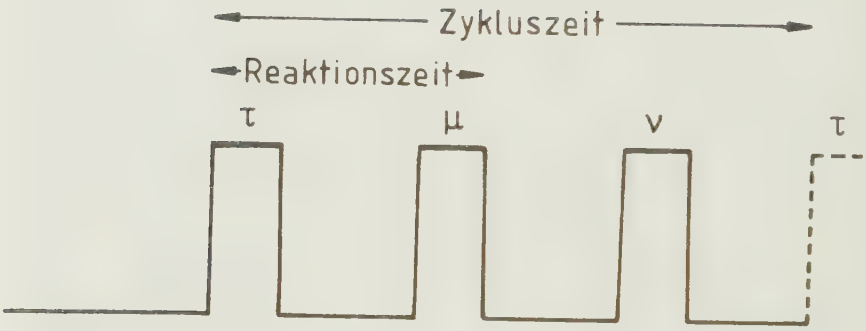


Abbildung III : Aufbau des Puls-ICR-Spektrometers



τ : Gitterpulsbreite

μ : Nachweispulsbreite

ν : Vernichtungspulsbreite

Abbildung IV : Pulssequenz

Bestimmungen der Identität von Ionen durch Deuteriummarkierung oder ^{13}C-Isotopenpeakanalyse waren nicht möglich.
Auf den eventuellen Radikalcharakter eines Ions wird in der Regel nicht explizit hingewiesen. Die angegebenen relativen Intensitäten wurden für die bei unterschiedlichen Massenzahlen verschiedenen Empfindlichkeiten der verwendeten MO-Detektoren korrigiert und auf den jeweiligen Basispeak Tausend normiert. Bei den Messungen, die zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten dienen, wurde die zeitliche Änderung der Intensität der Resonanzabsorption verfolgt. Die genaue Messung der Zeitdifferenz zwischen Gitter- und Nachweispuls wurde mit einem Oszilloskop vorgenommen. Die Änderung der Intensität mit dieser so definierten Reaktionszeit beruht auf Ionen-Molekülreaktionen. Da die Zahl der Ionen sehr viel kleiner als die der Neutralteilchen ist, reagieren jene nach pseudoerster Ordnung. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus den Messungen verlangt eine eingehendere Analyse der Zeitabhängigkeit der Linienhöhe im Puls-ICR-Experiment.

2.3 Auswertung der Messungen

2.3.1 Über die Zeitabhängigkeit der Linienhöhe im Puls-ICR-Experiment

Bisher wertete man Puls-ICR-Messungen in kinetischen Untersuchungen unter der an sich plausiblen Annahme aus, die Höhe der Resonanzlinie sei immer direkt proportional zur jeweils vorhandenen Ionenanzahl (76). Sind die durchschnittlichen Lebensdauern der Ionen durch Reaktion in die Größenordnung der Nachweispulslänge verkürzt, so ist diese vereinfachende Annahme nicht länger gerechtfertigt. Meistens kann man diese Schwierigkeit umgehen, indem man die Nachweispulslänge verringert. Bei Intensitätsproblemen bleibt dieser Weg versperrt. Dann ist eine eingehendere Analyse der Linienform erforderlich. Außerdem ist es für das prinzipielle Verständnis der Apparatur notwendig, den Einfluß, den das gepulste Betreiben auf die Ergebnisse haben kann, wirklich explizit zu berücksichtigen. Dies geschieht, konsequent durchgeführt, in dieser Arbeit zum ersten Mal. Weiterhin erhält man verläßlichere Werte für die Geschwindigkeitskonstanten, wenn man nicht nur das Verschwinden des Eduktions berück-

sichtigt, sondern auch die Entstehung des Produktions in die Analyse einbezieht. Für die Driftzelle gibt es Untersuchungen (16, 19-21,72-75), wie die Energieaufnahme der Ionen durch nichtreaktive Stöße, Ionen-Molekülreaktionen und unimolekularen Zerfall beeinflußt wird und wie sich diese Störungen des Resonanzprozesses auf die Linienform auswirken. Im Folgenden sollen für den Fall der Puls-ICR-Spektrometrie nur Ionen-Molekülreaktionen behandelt werden. Dabei soll speziell nur die Höhe der Resonanzlinie von Interesse sein. Um die Zeitabhängigkeit der Signalhöhen im Puls-ICR-Experiment zu beschreiben, müssen folgende Effekte berücksichtigt werden: Erstens können während der Dauer des Gitterpulses schon Reaktionen ablaufen, zweitens kann sich die Ionenanzahl auch während des Nachweispulses verändern. Nach McIver (76) gilt für die Höhe der Resonanzlinie, wenn jeder Stoß reaktiv wäre im Grenzfall verschwindenden Druckes (2.3.1:1).

(2.3.1:1)

$$I_{max}(t) = \frac{q^2 E_1^2}{4m} \int_0^{\mu} dt' t' n(t-t')$$

Dabei ist μ die Dauer des Nachweispulses, q die Ladung und m die Masse des beobachteten Ions, n seine momentane Konzentration und E_1 die Amplitude des MO-Detektors. Der Ansatz in (2.3.1:1) soll als der am einfachsten zu behandelnde Fall Verwendung finden, um die Zeitabhängigkeit der Signalhöhe zu untersuchen. Alternative Vorgehensweisen sollen erst später diskutiert werden.
Das im Folgenden beschriebene Reaktionsschema ist für alle hier zu betrachtenden Fälle gültig. Bildet sich aus einem Primärion P eine Reihe verschiedener Sekundärionen S_i mit i=1 bis n, die ihrerseits zu Tertiärionen T_{ij} mit j=1 bis m weiterreagieren, um schließlich zu stabilen Quatärionen V_{ijl} mit l=1 bis r zu führen, so erhält man das konsekutive, kinetische Schema (2.3.1:2).

(2.3.1:2)

$$P \xrightarrow{K_i} S_i \xrightarrow{K_{ij}} T_{ij} \xrightarrow{K_{ijL}} V_{ijl}$$

Die Lösung soll dem Satz homogener Anfangsbedingungen $P(t=0)=S_i(t=0)=T_{ij}(t=0)=V_{ijl}(t=0)=0$ für alle i,j und l-Werte genügen. Das Ion P wird während der Dauer des Gitterpulses der Länge τ mit der konstanten Bildungsrate A_o erzeugt. Hier wird für die Bildungsreaktion erste Ordnung angenommen, weil die Anzahl de

Neutralteilchen durch die Bildung der Ionen praktisch nicht abnimmt. Es werden folgende Abkürzungen in (2.3.1:3) definiert.

(2.3.1:3)
$$I = \sum_{i=1}^{n} k_i \qquad J_i = \sum_{j=1}^{m} k_{ij} \qquad L_{ij} = \sum_{l=1}^{r} k_{ijl}$$

Das zum kinetischen Schema (2.3.1:2) gehörende System kinetischer Gleichungen lautet dann wie in (2.3.1:4) dargestellt. Die Klammern stellen die relative Konzentration der jeweiligen Ionenart dar.

(2.3.1:4)
$$\begin{aligned}
\dot{[P]} &= -I\,[P] + A_o\,(\theta(t) - \theta(t-\tau)) \\
\dot{[S_i]} &= k_i [P] - J_i\,[S_i] \\
\dot{[T_{ij}]} &= k_{ij}\,[S_i] - L_{ij}\,[T_{ij}] \\
\dot{[V_{ijl}]} &= k_{ijl}\,[T_{ij}]
\end{aligned}$$

θ bedeutet die Heaviside'sche Sprungfunktion (95). Dabei wurde für i=1 bis n, j=1 bis m und l=1 bis r nur jeweils eine Gleichung stellvertretend für einen ganzen Satz analog gebildeter angegeben.
Die Lösung dieses Differentialgleichungssystem gewinnt man durch Laplacetransformation (79) und setzt sie in die die Linienhöhe bestimmende Gleichung (2.3.1:1) ein. Man erhält für Zeiten $t > \tau$ die in (2.3.1:5) angegebene Zeitabhängigkeit der Linienhöhe der verschiedenen Ionen.

(2.3.1:5)
$$I_p(t) = -\frac{q^2 E_1^2}{4 m_p} \cdot \frac{A_o (e^{I\tau} - 1)(e^{I\mu}(I\mu - 1) + 1)}{I^3} \cdot e^{-It}$$

$$I_{S_i}(t) = \frac{q^2 E_1^2}{4 m_{S_i}} \cdot \frac{k_i A_o}{I - J_i} \left[\frac{(e^{J_i\tau} - 1)(e^{J_i\mu}(J_i\mu - 1) + 1)}{J_i^3} \cdot e^{-J_i t} - \frac{(e^{I\tau} - 1)(e^{I\mu}(I\mu - 1) + 1)}{I^3} \cdot e^{-It} \right]$$

Fortsetzung von (2.3.1:5)

$$I_{T_{ij}}(t) = \frac{q^2 E_1^2}{4 m_{T_{ij}}} \cdot \frac{k_i k_{ij} A_0}{(I-\mathcal{J}_i)(\mathcal{J}_i - L_{ij})(L_{ij} - I)} \cdot$$

$$\left[\frac{(\mathcal{J}_i - L_{ij})(e^{I\tau}-1)(e^{I\mu}(I\mu-1)+1)}{I^3} e^{-It} \right.$$

$$+ \frac{(L_{ij} - I)(e^{\mathcal{J}_i\tau}-1)(e^{\mathcal{J}_i\mu}(\mathcal{J}_i\mu-1)+1)}{\mathcal{J}_i^3} e^{-\mathcal{J}_i t}$$

$$\left. + \frac{(I-\mathcal{J}_i)(e^{L_{ij}\tau}-1)(e^{L_{ij}\mu}(L_{ij}\mu-1)+1)}{L_{ij}^3} e^{-L_{ij}t} \right]$$

$$I_{V_{ijl}} = \frac{q^2 E_1^2}{4 m_{V_{ijl}}} \cdot \frac{k_i k_{ij} k_{ijl} A_0}{(I-\mathcal{J}_i)(\mathcal{J}_i - L_{ij})(I - L_{ij})} \cdot$$

$$\left[\frac{\mathcal{J}_i - L_{ij}}{I} \left(\frac{\mu^2\tau}{2} - \frac{(e^{I\tau}-1)(e^{I\mu}(I\mu-1)+1)}{I^3} e^{-It} \right) \right.$$

$$+ \frac{L_{ij} - I}{\mathcal{J}_i} \left(\frac{\mu^2\tau}{2} - \frac{(e^{\mathcal{J}_i\tau}-1)(e^{\mathcal{J}_i\mu}(\mathcal{J}_i\mu-1)+1)}{\mathcal{J}_i^3} e^{-\mathcal{J}_i t} \right)$$

$$\left. + \frac{I - \mathcal{J}_i}{L_{ij}} \left(\frac{\mu^2\tau}{2} - \frac{(e^{L_{ij}\tau}-1)(e^{L_{ij}\mu}(L_{ij}\mu-1)+1)}{L_{ij}^3} e^{-L_{ij}t} \right) \right]$$

Die vollständige Linienform und damit auch die jeweilige Halbwertsbreite erhält man, indem man z.B. die momentane Energieabsorption - in diesem Fall allerdings ohne Stoßeffekte - nach Gleichung (1.1:5 mit (2.3.1:4) in (2.3.1:1) einsetzt. Eine exakte Beschreibung unter Einschluß von Stößen und Reaktionen setzt die wirkliche Lösung der Bewegungsgleichung voraus, ist also wie schon erwähnt wurde aufwendig und bisher noch nicht vollständig durchgeführt.
In einer kinetischen Untersuchung mit der Drift-ICR wurde die Analyse der Halbwertsbreiten schon benutzt (75), bei dem in dieser Arbeit verwendeten Gerät erschweren instrumentelle Effekte die Interpretation solcher Messungen. Deshalb soll hier von einer Berechnung

und Analyse von Halbwertsbreiten abgesehen werden.
Bemerkenswert ist, daß die Gleichungen (2.3.1:5) nur im Grenzfall kleiner Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten beziehungsweise kleiner Gitter- und Nachweispulslängen eine zur Ionenanzahl direkt proportionale Linienhöhe ergeben. Zu einer verläßlichen Auswertung der Messungen sollte deshalb die vollständige Zeitabhängigkeit der Intensität von Edukt- und Produktionen nach (2.3.1:5) Verwendung finden. Auf die Problematik der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten aus den Meßwerten wird im nächsten Abschnitt eingegangen. In (2.3.1:5) ist die Massenzahlabhängigkeit des MO-Signals als Vorfaktor enthalten, die zur Korrektur der experimentellen Linienhöhe im Puls-ICR-Experiment benutzt wurde. Da nur relative Intensitäten gebraucht werden, wird die Größe der MO-Amplitude nicht explizit benötigt.

2.3.2 Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten durch nichtlineare Regressionsrechnung

Durch Puls-ICR-Messungen sind die massenzahlabhängigkeitskorrigierten, relativen Intensitäten von Edukt- und Produktionen zu verschiedenen Zeitpunkten bestimmbar. Trotzdem ist die Auflösung des Gleichungssystem (2.3.1:5) nach den Geschwindigkeitskonstanten im allgemeinen nicht möglich, da das System nichtlinear ist. Außerdem enthalten die Meßwerte noch zufallsbedingte Schwankungen. Die Bestimmung des optimalen Parametersatzes, der auf der Grundlage des jeweiligen kinetischen Modells die Summe der quadratischen Abweichungen zwischen den Meßwerten und den prognostizierten Werten minimalisiert, stellt ein nichtlineares Regressionsproblem dar. Zu seiner Lösung wurde ein Computerprogramm erstellt (Anhang A), das die Strategie der sogenannten kriechenden Zufallssuche (80-82) verwendet. Dabei wird iterativ eine Verbesserung des augenblicklichen Parametersatzes angestrebt, indem man durch kleine, normalverteilte und voneinander unabhängige Abänderungen eine Verringerung der Fehlersumme sucht. Auf diese Art und Weise sollen die Geschwindigkeitskonstanten einer Reihe von Reaktionen bestimmt werden. Die Empfindlichkeit dieses Verfahrens zur Aufsuchung des optimalen Parametersatzes kann durch sukzessive Vergrößerung der Anzahl berück-

sichtigter Meßpunkte verbessert werden.
Die Hauptfehlerquelle bei der experimentellen Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auf dem hier geschilderten Weg ist die Unsicherheit der Druckmessung. Um die wirkliche Geschwindigkeitskonstante zu erhalten, muß man die aus der Analyse der Zeitabhängigkeit der relativen Signalintensitäten folgende Konstante pseudoerster Ordnung mit der aus dem idealen Gasgesetz bestimmbaren Teilchendichte der Neutralsubstanz multiplizieren. Folglich trägt auch die Unsicherheit der Kenntnis der Zellentemperatur zum Gesamtfehler bei, doch ist dieser Beitrag nur von untergeordneter Wichtigkeit.
Da der Druckmeßfehler systematischer Natur ist, kann man hoffen, eine einmal bestimmte Geschwindigkeitskonstante bei einer eventuellen Verbesserung der Druckmeßtechnik durch nachträgliche Eichungen nachbessern zu können.
Mit diesen ausblickenden Bemerkungen soll die allgemein gehaltene Schilderung des Vorgehens beendet werden. Die Anwendung der obigen Ergebnisse auf zwei verschiedene Reaktionssysteme geschieht in den Kapiteln vier und fünf dieser Arbeit, nachdem im folgenden eine Beschreibung der Verweilzeit für nichtreaktive Ionen im Puls-ICR-Experiment entwickelt wird.

3. THEORIE DER VERWEILZEIT NICHTREAKTIVER IONEN IN QUADERFÖRMIGEN EINREGIONZELLEN IM PULS-ICR-EXPERIMENT

3.1 Problemstellung

Dem in der Einleitung geschilderten Erfolg in der Anwendung zur Untersuchung der Kinetik von Ionen-Molekülreaktionen der Puls-ICR-Spektrometrie mit Einregionenzellen steht auf der anderen Seite das fast völlige Fehlen von theoretischer Beschreibung der ablaufenden Vorgänge gegenüber. Im folgenden soll eine Theorie der Ionenverluste für den Fall nichtreaktiver Prozesse entwickelt werden. Um Verlusteffekte in eine Analyse der Intensitäten miteinzubeziehen, ist eine Theorie notwendig, die die charakteristischen Größen des Ionenverlustes wie mittlere Verweilzeit und Streuung der Verweilzeitverteilungsfunktion mit den experimentell beeinflußbaren Parametern wie Größe der verwendeten Felder, Ionenmasse und Art und Druck des Neutralgases in der Zelle miteinander verknüpft.
Bisher gab es erst zwei Versuche, diese Fragestellung zu behandeln. Sharp,Eyler und Li (12) versuchten, die Abhängigkeit von den obigen Parametern durch ein random-walk-Modell des Ionenverlustes abzuschätzen. Dabei war es ihnen nicht möglich, Randbedingungen für die relative Ionenkonzentration an den Zellenplatten zu berücksichtigen. Außerdem spielt die Größe des elektrischen Feldes in der Zelle keinerlei Rolle in ihrer Beschreibung. Diese Theorie sagt Verweilzeiten voraus, die im Vergleich zum Experiment rund einen Faktor fünf zu groß sind. Die Autoren postulieren, daß die Diffusion der Ionen senkrecht zur Richtung des magnetischen Feldes die Hauptursache des Ionenverlustes sei. Auch diese allgemein anerkannte Behauptung soll einer kritischen Überprüfung unterzogen werden.
Eine wichtige Rolle in der Beschreibung des Ionenverlustes spielen Stoßeffekte. Zum Beispiel findet in der Driftzelle bei Vernachlässigung der Stöße zwischen Ionen und Neutralteilchen wie schon in Gleichung (1.1:6) beschrieben eine geradlinige Bewegung der Ionen mit der mittleren Driftgeschwindigkeit $v_d = E/B$ statt. Berücksichtigt man Impulsübertragung durch Stöße, so besitzt die Geschwindigkeit auch eine Komponente in der Richtung des elektrischen Driftfeldes (127). Der Ionenverlust zur Zellenwand findet also senkrecht

zur Driftbahn statt. Da die Driftbahnen in der Einregionzelle geschlossene, ellipsenähnliche Kurven sind, wenn man die Stöße vernachlässigt, sollte man erwarten, daß auch bei Anwesenheit von Stößen die Modellvorstellung von einem Ionenverlust senkrecht zur Driftbahn zumindestens näherungsweise verwendbar ist.
Hier soll die Überlagerung einer Diffusionsbewegung aufgrund des Konzentrationsgefälles mit einer Konvektionsbewegung aufgrund des elektrischen Feldes betrachtet werden. Eine weitere Vereinfachung stellt der Übergang zu einer eindimensionalen Beschreibung dar, indem man nur die Diagonalterme im Diffusionstensor berücksichtigt. Die Änderung der Ionenbahn während des Nachweises mit einem MO-Detektor durch Resonanzabsorption soll nicht berücksichtigt werden. Man darf annehmen, daß dieser Effekt nur eine untergeordnete Bedeutung hat, wenn die Nachweispulslänge klein im Vergleich zur mittleren Verweilzeit ist und die Amplitude der Einstrahlung nicht zu groß ist. Das Vorgehen zur Beschreibung des Ionenverlustes gliedert sich in zwei Schritte. Zuerst werden aus der phänomenologischen Bewegungsgleichung eines fiktiven mittleren Ions für den stationären Wert der Ionengeschwindigkeit und daraus für Mobilität und Diffusionstensor Ausdrücke gewonnen. Daraufhin wird eine verallgemeinerte Diffusionsgleichung verwendet, um die Zeitabhängigkeit der relativen Ionenkonzentration in der Zelle zu beschreiben. Diese Gleichung ist auch unter dem Namen Fokker-Planck-Gleichung bekannt (82). Aus der Lösung dieser Gleichung kann die Verteilungsfunktion für die Zeitpunkte, zu denen die Ionen durch Neutralisation an den Zellenplatten verloren gehen, bestimmt werden. In manchen Fällen kann man nur die Momente dieser Verteilungsfunktion rekursiv berechnen. Für den Vergleich mit dem Experiment ist vor allem das erste Moment, die mittlere Verweilzeit, wichtig.
Um größeren numerischen Aufwand zu vermeiden, wurde an manchen Stellen bewußt auf eine Auswertung mit Hilfe eines Computers verzichtet und stattdessen wurde eine geschlossene Näherungslösung aufgefunden. Meines Erachtens nach kann aus diesen Fällen ein vertieftes Verständnis der Speicherwirkung von Einregionzellen abgeleitet werden.

3.2 Mobilität und Diffusion im homogenen Magnetfeld

Als Ausgangspunkt der phänomenologischen Beschreibung der Bewegung der Ionen unter dem Einfluß von Stößen mit Neutralteilchen in elektrischen und magnetischen Feldern soll die Langevin - Gleichung (3.2:1) (97) verwendet werden.

(3.2:1) $$\dot{\underline{v}} = \frac{q}{m}\left(\underline{E} + \underline{v} \times \underline{B}\right) - \xi \underline{v}$$

Diese Gleichung beschreibt die Wirkung der Stöße auf die mittlere Geschwindigkeit durch den Reibungsparameter ξ. Ihre Verwendung zur Beschreibung von ICR-Phänomenen geht auf Wobschall (19) zurück. Beauchamp (16) hat ihre approximative Gültigkeit durch Verknüpfung mit der Lösung einer linearisierten Boltzmann - Gleichung zeigen können. Viehland, Mason und Whealton (85) zeigten, daß sich Teile der Fehler bei Verwendung dieser Gleichung kompensieren.Chung und Hartmann (86) gaben eine quantentheoretische Herleitung der Langevin - Gleichung, ohne die Boltzmann - Gleichung zu verwenden. Hartmann, Chung, Schuch und Radtke (17, 18) benutzten die Langevin - Gleichung als Startpunkt ihrer quantenmechanischen Untersuchung der Dämpfung der Ionenbewegung durch Stöße.
Alle diese Autoren behandeln den Spezialfall eines homogenen, unendlich ausgedehnten Systems, um den Einfluß von Stößen z. B. auf die Linienbreite von ICR-Linien zu untersuchen. Trotzdem lassen ihre Ergebnisse den Schluß zu, daß die Langevin - Gleichung ein geeigneter Ausgangspunkt für die approximative Beschreibung der Ionenbewegung ist.
Beauchamp (16) gibt folgende Formel für ξ an:

(3.2:2) $$\xi = \frac{M}{M+m}\,\sigma\, v_r\, N$$

M ist die Masse des Neutralteilchens, m die des Ions, v_r die mittlere Relativgeschwindigkeit des Ion-Neutralteilchenpaares, σ der Diffusionsquerschnitt der kinetischen Theorie (87) und N die Anzahldichte der Neutralteilchen. Bei niedrigen relativen Energien, wie sie typisch sind in der ICR-Spektrometrie, kann man die Langevin - Giomousis - Stevenson - Theorie (88, 89) der Wechselwirkung eines Ions mit einem induzierten Dipol verwenden, um σ zu gewinnen. Man erhält (3.2:3) (90)für σ .

(3.2:3) $$\sigma = \frac{2\pi q}{v_r}\left(\frac{g}{\mu}\right)^{1/2}$$

g ist die winkelgemittelte Polarisierbarkeit des Neutralteilchens, q die Ladung des Ions und μ die reduzierte Masse des Ion-Neutralteilchenpaares in der jeweiligen Einheit des Gaußsystems. Oft verwendet man den Faktor 1.105, um die Impulsübertragung durch Nichteinfangstöße genähert mit zu berücksichtigen. Insgesamt erhält man (3.2:4) für ξ.

(3.2:4) $$\xi = \frac{2.21\pi q N (g\mu)^{1/2}}{m}$$

Dieselbe Art der näherungsweisen Berechnung der Stoßfrequenz wird von Beauchamp (16) auch für den Fall von Ladungsübertragungsreaktionen vorgeschlagen, obwohl in diesem Fall die Modellvorstellung vom Einfangprozess weniger plausibel erscheint. Über die Querschnitte dieser Vorgänge ist theoretisch wenig bekannt; die Größenordnung wurde aus Messungen der Mobilität und des Diffusionskoeffizienten abgeschätzt (91). Symmetrischer Ladungsaustausch zwischen einem Ion und seiner neutralen Muttersubstanz sollte einen wichtigen Beitrag zu Mobilität und Diffusionskoeffizient liefern.

Es soll nun der stationäre Wert der mittleren Ionengeschwindigkeit aus Gleichung (3.2:1) berechnet werden. Diese Gleichung beschreibt ein dissipatives System. Die Ionen nehmen aus dem elektrischen Feld Energie auf und geben diese durch Stöße an die Neutralteilchen weiter. Man betrachtet speziell den Grenzfall, in dem die Ionen praktisch alle aus dem Feld aufgenommene Energie an die Neutralteilchen weitergeben, ohne je zu einer vom thermischen Mittelwert deutlich abweichenden Geschwindigkeit beschleunigt worden zu sein (128).

Den stationären Wert der Geschwindigkeit $\underline{v}_s$ erhält man durch Nullsetzen der linken Seite von (3.2:1) und Auflösen wie in (3.2:5) angegeben.

(3.2:5) $$\underline{v}_s = \underline{\underline{K}}\,\underline{E}$$

$$\underline{\underline{K}} = \frac{q}{m}\begin{pmatrix} \frac{\xi}{\omega_c^2+\xi^2} & \frac{\omega_c}{\omega_c^2+\xi^2} & 0 \\ \frac{-\omega_c}{\omega_c^2+\xi^2} & \frac{\xi}{\omega_c^2+\xi^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\xi} \end{pmatrix}$$

Aus dem Mobilitätstensor $\underline{\underline{K}}$ kann mit Hilfe der Einstein-Relation der Diffusionstensor $\underline{\underline{D}}$ gewonnen werden. Es gilt die in (3.2:6) angegebene Form (91).

(3.2:6)

$$\underline{\underline{D}} = \frac{kT}{q}\underline{\underline{K}} = \frac{kT}{q}\begin{pmatrix} \frac{\varsigma}{\omega_c^2+\varsigma^2} & \frac{\omega_c}{\omega_c^2+\varsigma^2} & 0 \\ \frac{-\omega_c}{\omega_c^2+\varsigma^2} & \frac{\varsigma}{\omega_c^2+\varsigma^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\varsigma} \end{pmatrix}$$

Dabei ist k die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. Für die im Fall der ICR-Spektrometrie geltende Bedingung $\varsigma \ll \omega_c$ folgt für die Diagonalelemente die Gleichung (3.2:7).

(3.2:7)

$$v_x = \frac{m\varsigma E_x}{qB^2} \qquad v_z = \frac{qE_z}{m\varsigma}$$

$$D_x = \frac{m\varsigma kT}{q^2B^2} \qquad D_z = \frac{kT}{m\varsigma}$$

3.3 Die eindimensionale verallgemeinerte Diffusionsgleichung

Die in 3.2 hergeleiteten Kenngrößen der Ionenbewegung sollen nun verwendet werden, um die Überlagerung einer Diffusions- mit einer Konvektionsbewegung zu beschreiben. Dazu soll die partielle Differentialgleichung (3.3:1) (92) für die relative Konzentration der Ionen dienen. Der große Vorteil dieser Vorgehensweise liegt darin, daß die aufwendige Lösung der Bewegungsgleichung (3.2:1) vermieden wird. Der zusätzliche Informationsgehalt einer solchen Lösung ginge durch notwendige Mittelungsprozesse sowieso verloren.

(3.3:1) $$\frac{\partial}{\partial t}c(x,t) = D\frac{\partial^2}{\partial x^2}c(x,t) - \frac{\partial}{\partial x}\left(v(x)c(x,t)\right)$$

Dabei ist c(x,t) die relative, auf Eins normierte Konzentration der Ionen in der Zelle, D der in (3.2:7) eingeführte Diffusionskoeffizient und v die Konvektionsgeschwindigkeit aufgrund des elektrischen Feldes, die i.a. von der Ortskoordinate x abhängen kann. Es soll, wenn nicht anders erwähnt, die Anfangsbedingung $c(x,t=0) = \delta(x)$ gelten. Dabei ist $\delta(x)$ die Dirac'sche Deltafunktion (104).

Im folgenden sollen die verschiedenen Methoden, mit denen man für den Vergleich mit dem Experiment geeignete Größen berechnen kann, kurz allgemein geschildert werden. Mit zunehmender Komplexität des elektrischen Feldes wird der ohne größeren numerischen Aufwand gewinnbare Informationsgehalt immer geringer, doch ist für einen einfachen Vergleich zwischen Theorie und Experiment die Berechnung der experimentell leicht zugänglichen Halbwertszeit ausreichend.
Wichtig in diesem Zusammenhang ist die Verteilungsfunktion $F(\alpha/y,t)$ für die Zeitpunkte t, zu denen Ionen durch Neutralisation an der Zellenplatte bei $\alpha=a/2$ mit a als Zellenbreite verloren gehen, nachdem sie zur Zeit t=0 in der Mitte der Zelle bei y=0 gebildet wurden. $F(\alpha/y,t)$ erfüllt die partielle Differentialgleichung (3.3:2)(9

(3.3:2) $$\frac{\partial F}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 F}{\partial y^2} + v(y)\frac{\partial F}{\partial y}$$

Auf der anderen Seite kann man aus der Lösungsfunktion c(x,t) von Gleichung (3.3:1) F bestimmen, indem man den Substanzstrom durch den Verlustpunkt bei $x=\alpha$ berechnet (93):

(3.3:3) $$F(\alpha\,|\,0,t) = \Delta D\,\frac{\partial}{\partial x}\,c(x,t)\Big|_{x=\alpha} \quad \text{mit} \quad \Delta = \begin{cases} -1 & \alpha \geq 0 \\ +1 & \alpha < 0 \end{cases}$$

Mitunter kann man nur die Momente $M_j(\alpha/0)$ von F berechnen (94). Es gilt die Rekursionsformel (3.3:4).

(3.3:4) $$M_j(\alpha|y) = jD^{-1}\int_y^\alpha dz\,\pi(z)\int_0^z du\,M_{j-1}(u)\,\pi^{-1}(u)$$

$$\text{mit} \quad \pi(z) = \exp\left\{-D^{-1}\int^z dx\,v(x)\right\}$$

Man kann $F(\alpha/0,t)$ als Verteilung der Aufenthaltsdauer der bis zum Zeitpunkt t neutralisierten Ionen interpretieren. Ganz allgemein besteht dann der Zusammenhang (3.3:5) mit der Verteilung I(t) der Aufenthaltsdauer der zur Zeit t noch innerhalb der Zelle vorhandene Ionen.

(3.3:5) $$I(t) = 1 - \int_0^t dt'\,F(\alpha|0,t')$$

$$F(\alpha|0,t) = -\frac{dI}{dt}$$

Es gilt Gleichung (3.3:6), da I(t) gleichzeitig auch die relative Anzahl der Ionen innerhalb der ICR-Meßzelle ist. I(t) entspricht also der experimentellen Konzentrations-Zeit-Kurve, die durch ein Puls-ICR-Experiment zugänglich ist.

(3.3:6)
$$I(t) = \int_{-d}^{+d} dx\, c(x,t)$$

Die Verteilungsfunktion F kann durch verschiedene Kenngrößen (105) charakterisiert werden. Der Mittelwert $\bar{t}$ der Aufenthaltsdauer ist die über alle Ionen gemittelte Zeit innerhalb der Zelle bis zum Verlust. Einfacher zu handhaben im Vergleich mit dem Experiment ist der Medianwert $t_{1/2}$, da er direkt aus Messungen ablesbar ist als diejenige Zeit, zu der nur noch die Hälfte der ursprünglichen Ionenanzahl in der Zelle nachweisbar ist. Er entspricht also der sogenannten Halbwertszeit. Der Modalwert t_m ist der häufigste Wert von t, entspricht also dem Maximum der F- bzw. nach (3.3:5) dem Wendepunkt der I-Kurve.
Wenn die Komplexität des Problems die direkte Bestimmung von F aus (3.3:3:2) nicht zuläßt, so ist doch für nicht zu schiefe Verteilungen durch rekursive Berechnung der Momente M_j die näherungsweise Bestimmung der Halbwertszeit nach (3.3:7) (99) möglich.

(3.3:7)
$$t_{1/2} \approx \mu_1 - \frac{\mu_3}{6\mu_2}$$

Dabei treten die zentralen Momente μ auf, die aus den schon definierten Randmomenten M_j nach (3.3:8) (95) berechnet werden können.

(3.3:8)
$$\mu_n = \sum_{j=0}^{n} \binom{n}{j} (-1)^{n-j} M_j M_1^{n-j}$$

Durch die Einwirkung eines elektrischen Feldes bewegen sich die Ionen mit der Konvektionsgeschwindigkeit v(x). Es sollen die Fälle mit verschwindender, konstanter und linear wachsender Konvektionsgeschwindigkeit behandelt werden. Der erste Fall entspricht der reinen Diffusion im Magnetfeld, der zweite den Verhältnissen in einer Drift-ICR-Zelle und der dritte zumindestens näherungsweise den Verhältnissen in einer quaderförmigen Einregionzelle, doch auf dieses Problem wird noch näher einzugehen sein.

Außerdem spielen die Randbedingungen, die c(x,t) erfüllen soll, eine wichtige Rolle. Einerseits kann man die Forderung stellen, die Lösung verschwinde für unendlich große Abstände vom Bildungspunkt der Ionen und sie sei normierbar. Dieses Verhalten wird manchmal als der Fall mit natürlichen Randbedingungen bezeichnet (94).
Realistischerweise muß man hingegen fordern, daß die relative Ionenkonzentration an den Zellenplatten bei $x=\alpha$ und $x=-\alpha$ zu allen Zeitpunkten gleich Null ist. Die Auffindung einer Lösung wird durch die zweite Bedingung erschwert und die Struktur der Lösungsfunktion komplexer, so daß es sinnvoll erscheint, wenn möglich, beide Fälle zu untersuchen, um den Einfluß der Randbedingungen auf die theoretische Speicherzeit abschätzen zu können.
Die Lösung von Gleichung (3.3:1) im Fall der reinen Diffusion bei natürlichen Randbedingungen ist in (3.3:9) angegeben (93).

(3.3:9) $$c(x,t) = [4\pi D t]^{-1/2} \exp\{-x^2 (4Dt)^{-1}\}$$

Die Ionenmenge I(t), die sich innerhalb der Zelle zur Zeit t aufhält, ist nach (3.3:6) berechenbar und in (3.3:10) angegeben.

(3.3:10) $$I(t) = 2\int_0^{\alpha} dx\, c(x,t) = ERF\left[\alpha (4Dt)^{-1/2}\right]$$

mit $$ERF(z) = 2\pi^{-1/2} \int_0^{z} dt \exp(-t^2)$$

Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ läßt sich aus tabellierten Werten der Fehlerfunktion ERF (95) bestimmen. Es gilt (3.3:11):

(3.3:11) $$t_{1/2} = \frac{a^2}{3.63967D} = \frac{a^2 B^2 q}{25.27 (g\mu)^{1/2} N k T}$$

Der Vollständigkeit halber sei auch die Verteilungsfunktion $F(\alpha/0,t)$ in (3.3:12) angegeben, obwohl die mittlere Verweilzeit $\bar{t}$ in diesem Fall nicht definiert ist.

(3.3:12) $$F(\alpha|0,t) = \alpha [\pi D t^3]^{-1/2} \exp\{-\alpha^2 (4Dt)^{-1}\}$$

Um die Randbedingungen $c(\alpha)=0$ und $\frac{\partial c}{\partial x}=0$ bei $x=0$ berücksichtigen zu können, wird die Differentialgleichung für F durch Laplacetransformation (79) gelöst. Die Lösung lautet :

(3.3:13) $$F(\alpha|0,t) = \pi D \alpha^{-2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(-1)^n \exp\{-(2n+1)^2 \pi^2 D t (4\alpha^2)^{-1}\}$$

Nach dem allgemeinen Zusammenhang (3.3:5) gewinnt man I(t), wie in Gleichung (3.3:14) dargestellt wird.

(3.3:14) $$I(t) = 4\pi^{-1} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n (2n+1)^{-1} \exp\{-(2n+1)^2 \pi^2 D t (4\alpha^2)^{-1}\}$$

Ohne die Benutzung eines Computers ist die Bestimmung des Medians $t_{1/2}$ aus I(t) nicht möglich. Um eine übersichtlichere Formel für $t_{1/2}$ zu erhalten, die den Einfluß der verschiedenen Parameter einfacher abzuschätzen erlaubt, soll nach (3.3:7) und (3.3:8) eine näherungsweise Berechnung durchgeführt werden. Man erhält für die Momente M_j durch direkte Berechnung die in (3.3:15) gezeigte Form.

(3.3:15) $$M_j(\alpha|0) = \int_0^{\infty} dt\, t^j F(\alpha|0,t) = \alpha^{2j} 2^{2j+2} j! \left(D^j \pi^{2j+1}\right)^{-1} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (2n+1)^{-(2j+1)} = \alpha^{2j} j! \left|E_{2j}\right| \left(D^j (2j)!\right)^{-1}$$

E_{2j} sind die Eulerschen Zahlen, die in Tabellen vorliegen (96). Speziell für die ersten Momente gilt:

(3.3:16) $$M_0 = 1 \quad M_1 = a^2 (8D)^{-1} \quad M_2 = 5a^4 (3 \cdot 2^6 D^2)^{-1} \quad M_3 = 61\, a^6 (3 \cdot 5 \cdot 2^9 D^3)^{-1}$$

Nach (3.3:8) berechnet man nun die zentralen Momente und bestimmt nach (3.3:7) den Näherungswert (3.3:17) für die Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Ionen, wenn die angegebene Randbedingung erfüllt ist.

(3.3:17) $$t_{1/2} \approx 11\, a^2 (3 \cdot 5 \cdot 2^3 D)^{-1}$$

Die Änderung der Randbedingung hat die theoretische Speicherzeit um den Faktor drei verkürzt. Dies macht deutlich, daß die richtige Berücksichtigung der Verhältnisse an der Zellenwand einen großen Einfluß auf die Validität der Beschreibung des Ionenverlustes hat.
Für den Fall konstanter Konvektionsgeschwindigkeit v erhält man bei natürlichen Randbedingungen die Lösungsfunktion (3.3:18) (93).

(3.3:18) $$C(x,t) = [4\pi D t]^{-1/2} \exp\{-(x+vt)^2 (4Dt)^{-1}\}$$

$$I(t) = 0.5\left(\mathrm{ERF}\left((\alpha+vt)^2 (4Dt)^{-1/2}\right) + \mathrm{ERF}\left((\alpha-vt)^2 (4Dt)^{-1/2}\right)\right)$$

Die geschlossene Bestimmung des Medianwertes dieser Verteilungsfunktion und die Berücksichtigung von realistischeren Randbedingungen bei $x=\alpha$ ist aufgrund der Komplexität der Gleichung nicht möglich. Unter folgender Näherungsannahme ist die Berechnung von $t_{1/2}$ nach (3.3:7) und (3.3:8) möglich: Die Diffusion werde von der Konvektion in dem Sinne dominiert, daß Ionen nur stromabwärts von ihrer Bildungsstelle neutralisiert werden können. Mit der Randbedingung $c(x=0)=0$ und der Anfangsbedingung $c(t=0)=\delta(x-\alpha)$ erhält man die Lösungsfunktion $c(x,t)$ nach der Spiegelungsmethode (100) wie in (3.3:19) angegeben ist.

(3.3:19)
$$c(x,t) = [4\pi Dt]^{-1/2} \exp\{-(v^2t + v(x-\alpha))(4D)^{-1}\} \cdot \left(\exp\{-(x-\alpha)^2(4Dt)^{-1}\} - \exp\{-(x+\alpha)^2(4Dt)^{-1}\}\right)$$

Aus (3.3:19) erhält man für $F(0/\alpha,t)$ und $I(t)$ die in (3.3:20) angegebene Formel.

(3.3:20)
$$F(0/\alpha,t) = \alpha[4\pi Dt^3]^{-1/2} \exp\{-(\alpha-vt)^2(4Dt)^{-1}\}$$
$$I(t) = 0.5 \exp\{\alpha v D^{-1}\}\left(ERF((\alpha+vt)(4Dt)^{-1/2}) - 1\right) - 0.5\, ERF((\alpha-vt)(4Dt)^{-1/2})$$

Für die Momente M_j erhält man durch direkte Berechnung (3.3:21).

(3.3:21)
$$M_j(0/\alpha) = (\alpha v^{-1})^j \sum_{n=0}^{j} (j-1+n)!\left(n!\,(j-1-n)!\right)^{-1}\left(D\alpha^{-1}v^{-1}\right)^n \qquad \begin{matrix} j \geq 1 \\ v > 0 \end{matrix}$$

Rechnet man die ersten drei Randmomente in zentrale Momente um und verwendet (3.3:7), so gilt für die Halbwertszeit $t_{1/2}$ (3.3:22).

(3.3:22)
$$t_{1/2} \approx (\alpha\beta - 2)(\beta^2 D)^{-1}$$

mit $\beta = \frac{qV_D}{\alpha kT}$ und V_D der Driftspannung

Nach diesen Vorarbeiten soll nun das eigentliche Ziel, den Ionenverlust in Einregionenzellen zu beschreiben, angesteuert werden. Die bisher gewonnenen Formeln legen die Vermutung nahe, auch in der Einregionzelle sei die Verweilzeit proportional zum Quadrat der magnetischen Feldstärke und der Zellenbreite und indirekt proportional zur Dichte der Neutralteilchen. Dies stellt einfach die Anwendung der Formel (3.2:7) dar, doch der Einfluß der Plattenspannungen auf die theoretische Verweilzeit ist nicht so ohne weiteres abzusehen. Bisher existierte auch keinerlei theoretische Beschreibung der Effekte der Plattenspannungen unter Berücksichtigung realistischer Randbedingungen auf die Verweilzeit im Puls-ICR-Experiment.
Die Einregionzelle besitzt die Maße a in x-Richtung, b in y- und c in z-Richtung. An den Platten bei x=a/2 und x=-a/2, y=b/2 und y=-b/2 ist die Spannung V_0, typischerweise -0.5 Volt, angelegt und bei z=c/2 und z=-c/2 die Spannung V_t, typischerweise +1.0 Volt, wenn die Ladung der zu speichernden Ionen positiv ist.
Für das elektrische Potential V(x,y,z) innerhalb der Zelle gilt Gleichung (3.3:23) (12).

(3.3:23)

$$V(x,y,z) = V_0 + 16\pi^{-2}(V_t - V_0)\cdot$$
$$\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{\infty}(-1)^{m+n}\cosh(k_{mn}\pi c^{-1}z)\cos((2m+1)\pi a^{-1}x)\cos((2n+1)\pi b^{-1}y)\cdot$$
$$\cdot\left(\cosh(0.5\pi k_{mn})(2m+1)(2n+1)\right)^{-1}$$
$$\text{mit}\quad k_{mn} = \left\{((2m+1)ca^{-1})^2 + ((2n+1)cb^{-1})^2\right\}^{1/2}$$

Da diese Summe keine bekannte elementare Funktion darstellt, ist ihre Handhabung schwierig. Für die vorliegende Fragestellung ist die Genauigkeit der Quadrupolnäherung (3.3:24) befriedigend, allerdings bildet die Verwendung von (3.3:24) statt der exakten Lösung der Laplace-Gleichung (3.3:23) eine Fehlerquelle, da die Ionen nicht in der Mitte der Zelle, sondern an deren Rand verloren gehen, wo der Fehler schon merklich ist.

(3.3:24)

$$V(x,y,z) = 0.5(V_t+V_0) + (V_t-V_0)\left\{-\rho(xa^{-1})^2 + \eta(za^{-1})^2 - \lambda(ya^{-1})^2 - K\right\}$$
$$\rho = 8\sum_{m,n=0}^{\infty}(-1)^{m+n}(2m+1)\left[(2n+1)\cosh(0.5\pi k_{mn})\right]^{-1}$$
$$\eta = 8(ac^{-1})^2\sum_{m,n=0}^{\infty}(-1)^{m+n}k_{mn}^2\left[(2m+1)(2n+1)\cosh(0.5\pi k_{mn})\right]^{-1}$$
$$\lambda = 8(ab^{-1})^2\sum_{m,n=0}^{\infty}(-1)^{m+n}(2n+1)\left[(2m+1)(2n+1)\cosh(0.5\pi k_{mn})\right]^{-1}$$

ρ, η, λ und κ sind nur Funktionen der relativen Größenverhältnisse der Zelle. Eine Liste von Werten der Parameter für einige Größenverhältnisse und ein Computerprogramm zu ihrer Berechnung sind im Anhang B zusammengestellt.
Für das elektrische Feld und die Konvektionsgeschwindigkeit in x- bzw. z-Richtung gilt dann (3.3:25).

(3.3:25)

$$E_x = -\frac{\partial}{\partial x} V(x,y,z) = 2(V_t - V_0)\rho a^{-2} x$$

$$E_z = -\frac{\partial}{\partial z} V(x,y,z) = -2(V_t - V_0)\eta a^{-2} z$$

$$v_x = 2m\xi\rho(V_t - V_0)(q B^2 a^2)^{-1} x = \Omega x$$

$$v_z = -2q\eta(V_t - V_0)(m\xi a^2)^{-1} z = -\Sigma z$$

Setzt man diese Ausdrücke in die Differentialgleichung (3.3:1) ein, so erhält man spezielle Fokker-Planck-Gleichungen, die nach Goel (94) den Ornstein-Uhlenbeck-Prozess (98) beschreiben. Für natürliche Randbedingungen sind die Lösungen (92) bekannt und können an den vorliegenden Fall angepaßt werden. Sie lauten dann:

(3.3:26)

$$C_x(x,t) = [\Omega(\pi A)^{-1}]^{1/2} \exp\{-\Omega x^2 A^{-1}\}$$

$$C_z(z,t;z_0) = [\Sigma(\pi H)^{-1}]^{1/2} \exp\{-\Sigma(z - z_0\exp\{-\Sigma t\})^2 H^{-1}\}$$

$$\text{mit } A = 2D_x(\exp\{2\Omega t\} - 1),\ H = 2D_z(1 - \exp\{-2\Sigma t\})$$

Dabei wurde durch den Parameter z_o in $c_z(z,t;z_o)$ berücksichtigt, daß die Ionen in der Zelle ihren Weg nicht in der Mitte bei $z_o=0$ beginnen, sondern unter den üblichen experimentellen Bedingungen durch Elektronenstoß in z-Richtung längs der Strecke c/2 bis -c/2 bei z_o mit vermutlich gleichförmigverteilter Wahrscheinlichkeit gebildet werden. Die Gesamtlösung $c_z(z,t)$ wird durch Mittelung über die verschiedenen Anfangsorte erhalten und lautet wie in (3.3:27) angegeben.

(3.3:27)

$$C_z(z,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dz_0\ f(z_0)\, C_z(z,t;z_0) \quad \text{mit } f(z_0) = \begin{cases} C^{-1} & |z_0| \leq c \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Fortsetzung (3.3:27) $C_z(z,t) = 0.5 \exp\{\Sigma t\} \cdot$

$\cdot \left(ERF((\Sigma H^{-1})^{1/2}(0.5c \cdot \exp\{-\Sigma t\} - z) + ERF((\Sigma H^{-1})^{1/2} z)\right)$

Die Bewegung der Ionen in z-Richtung wird durch das Magnetfeld nicht behindert. Der Diffusionskoeffizient nach (3.2:7) und die Mobilität nach (3.2:6) sind viel größer als in x-Richtung. Unter Bedingungen, die den üblichen experimentellen Umständen entsprechen, wird sich relativ schnell ein quasi stationärer Zustand einstellen, bei dem die Ionen in der Mitte der Zelle konzentriert werden. Für diese Verteilung der Ionen in z-Richtung gilt (3.3:28). Photodissoziationsexperimente mit der ICR-Technik (106) weisen daraufhin, daß praktisch alle Ionen sich nach ein paar Millisekunden in der Mittelebene der Zelle befinden.

(3.3:28)

$$C_{stationär}(z) = \left(\Sigma (2\pi D_z)^{-1}\right)^{1/2} \exp\{-\Sigma z^2 (2D_z)^{-1}\}$$

In der Quadrupolnäherung (3.3:24) hängt das elektrische Feld in x-Richtung nur von der Koordinate x ab. Die einzelnen Verlustgleichungen in x,y und z-Richtung sind somit entkoppelt, die Gesamtlösung setzt sich multiplikativ aus den Einzellösungen zusammen.
Für die zur Zeit t innerhalb der Zelle befindliche Ionenanzahl I(t) erhält man Gleichung (3.3:29) aus (3.3:26).

(3.3:29) $$I(t) = ERF\left((\Omega A^{-1})^{1/2} \alpha\right)$$

Daraus bestimmt sich die Halbwertszeit $t_{1/2}$ zu (3.3:30).

(3.3:30)

$$t_{1/2} = \frac{a^2 B^2}{8.84 \pi N (g\mu)^{1/2} \rho \Delta V} \ln\left[1 + 1.099 q \rho \Delta V (kT)^{-1}\right]$$

Dabei ist a die Zellenbreite, B das Magnetfeld, N die Teilchendichte und g die winkelgemittelte Polarisierbarkeit des Neutralgases, μ die reduzierte Masse des Ion-Neutralteilchenpaares, q die Ladung des Ions, $\Delta V = (V_t - V_o)$ die Differenz der an den Zellenplatten angelegten Spannungen, ρ der Parameter, der die Geometrie der Meßzelle beschreibt und kT die thermische Energie. Die anfänglich geäußerte Vermutung

über die Abhängigkeit von den Parametern a,B und N hat sich bestätigt. Außerdem existiert auch noch ein Einfluß der Masse von Ion und Neutralteilchen und von dessen Polarisierbarkeit. Der Grenzwert von $t_{1/2}$ für verschwindende Plattenspannungen ist der in (3.3:11) angegebene Wert für reine Diffusion. Dies zeigt den Vorteil von geschlossenen Lösungen, denn solche Grenzwertbildungen sind nur hier möglich.

Auch in diesem Fall mit nicht konstanter Konvektionsgeschwindigkeit ist zu erwarten, daß die Randbedingung c=0 bei $x=\alpha$ einen Einfluß auf die theoretische Speicherzeit haben wird. Im folgenden wird Gleichung (3.3:1) mit dieser Randbedingung und v(x) nach (3.3:25)gelöst.

Mit den Substitutionen (3.3:31),(3.3:32) und dem Separationsansatz (3.3:33) erhält man die Gleichung (3.3:34) für den Ortsanteil M der Lösungsfunktion c.

(3.3:31) $$\varphi = D_* t \alpha^{-2} \qquad \epsilon = x\alpha^{-1}$$

(3.3:32) $$\gamma = q\rho\Delta V (2kT)^{-1} \qquad \nu = (0.5\gamma)^{1/2}\epsilon$$

(3.3:33) $$C_n(\varphi,\epsilon) = M_n(\epsilon)\exp\{-E_n^2\varphi\}$$

(3.3:34) $$\frac{d}{d\nu^2}M(\nu) - 2\nu\frac{d}{d\nu}M(\nu) - 2(\gamma - E_n^2)\gamma^{-1}M(\nu) = 0$$

Dies ist die Kummersche Differentialgleichung mit der unabhängigen Variablen ν^2. Eine Fundamentallösung stellt die konfluente hypergeometrische Funktion M(a,c;ν^2) (101) dar, wie in (3.3:35) angegeben.

(3.3:35) $$M(a,c;\nu^2) = 1 + \frac{a}{c}\frac{\nu^2}{1!} + \frac{a(a+1)}{c(c+1)}\frac{\nu^4}{2!} + \cdots = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\Gamma(a+n)}{\Gamma(c+n)}\frac{\nu^{2n}}{n!}$$

Für die Parameter a und c gilt im vorliegenden Fall:

(3.3:36) $$a = (\gamma - E_n^2)(2\gamma)^{-1} \qquad c = 0.5$$

Die Randbedingung c=0 bei $x=\alpha$ verlangt, daß M bei $\nu=(0.5\gamma)^{1/2}$ Null wird. Dies stellt eine ziemlich komplizierte transzendente Gleichung dar, aus deren Lösung im Prinzip die möglichen Eigenwerte E_n zu bestimmen sind. Näherungsweise gilt die Gleichung (3.3:37) für E_n (95)

(3.3:37) $$E_n^2 = 0.5\gamma + \pi^2(n-0.5)^2$$

Damit erhält man (3.3:38) als Gesamtlösungsfunktion.

(3.3:38) $$C(x,t) = \sum_{n=0}^{\infty} M(0.25-\pi^2(n-0.5)^2(2\gamma)^{-1}, 0.5; 2\gamma a^{-2}x^2) \cdot \cdot \exp\{-2D_x(\gamma+2\pi^2(n-0.5)^2)a^{-2}t\}$$

Zwar ist die Lösung (3.3:38) an sich schon von Interesse , doch ist eine Auswertung mit so großem Rechenaufwand verbunden, daß hier auf die Verwendung der geschlossenen Lösung verzichtet werden soll. Gibt man sich mit der Kenntnis der mittleren Verweilzeit $\bar{t}$ zufrieden, so braucht man nach (3.3:4) nur das erste Moment $M_1(\alpha/0)$ von F zu berechnen. Man erhält (3.3:39).

(3.3:39) $$M_1(\alpha|0) = 2\Omega^{-1}\int_0^{(\Omega\alpha^2(2D_x)^{-1})^{1/2}} dx \exp(-x^2)\int_0^x dy \exp(y^2)$$

Der Integrand ist als Dawson's Integral (95) bekannt. Die Integration in (3.3:39) läßt sich nach der Trapezregel in einer Tabelle von Werten (103) numerisch durchführen. Für die mittlere Verweilzeit $\bar{t}$ gilt dann (3.3:40).

(3.3:40) $$\bar{t} = M_1(\alpha|0) = a^2(4D_x)^{-1}J(\epsilon)$$

mit $$J(\epsilon) = \epsilon^{-1}\int_0^{\epsilon^{1/2}} dx \exp(-x^2)\int_0^x dy \exp(y^2)$$

und $$\epsilon = qp\Delta V(4kT)^{-1}$$

Die Funktion $J(\epsilon)$ ist in Abbildung V für typische Spannungsdifferenzen ΔV dargestellt, so daß die theoretische mittlere Verweilzeit bestimmbar ist. Auch in diesem Fall findet man die erwartete Abhängigkeit von Zellenbreite,Magnetfeld und Druck. Der Einfluß des elektrischen Feldes ist nicht mehr durch eine elementare Funktion anzugeben wie in (3.3:30), sondern muß einer graphischen Abbildung entnommen werden.

Weiterhin ist es möglich, die Momentenmethode nach (3.3:4) auch auf die Bewegung in z-Richtung anzuwenden, um die Hypothese, daß die Ionen hauptsächlich in x-Richtung verloren gehen, einer kritischen Prüfung zu unterziehen. Dazu wird in (3.3:41) $M_1(0.5c/0)$ berechnet.

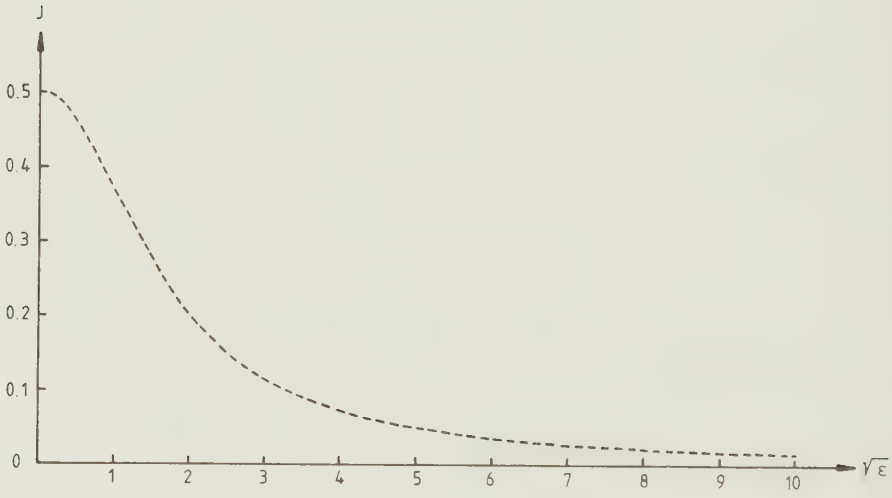


Abbildung V : Abhängigkeit von J(ϵ) nach Gleichung (3.3:40) vom Parameter ϵ

(3.3:41)
$$M_1(0.5c|0) = 2\Sigma^{-1}\int_0^{(\Sigma c^2(8D_z)^{-1})^{1/2}} dx\, \exp(x^2)\int_0^{x} dy\, \exp(-y^2)$$

Die Bedeutung der einzelnen Parameter folgt aus den vorangegangenen Abschnitten. Das innere Integral in (3.3:41) stellt die Funktion ERF dar; mit deren Reihenentwicklung (95) erhält man die Gleichung (3.3:42) für M_1. Außerdem kann man noch die Tatsache, daß die Ionen zwischen c/2 und -c/2 vermutlich mit gleichförmigverteilter Wahrscheinlichkeit gebildet werden, durch Mittelung einbeziehen. Man erhält das über die Verteilung der Anfangsorte gemittelte Moment $\bar{M}$ wie in (3.3:43) dargestellt.

(3.3:42) $$M_1(0.5c|0) = c^2(8D_z)^{-1}\, K(\psi)$$

mit $$K(\psi) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \psi^n ((n+1)(2n+1)!!)^{-1}$$

und $$\psi = q\eta\Delta V (2kT)^{-1}$$

(3.3:43) $$\bar{M} = \int_0^{\infty} dy\, f(y)\, M_1(0.5c|y) \quad \text{mit} \quad f(y) = \begin{cases} 2c^{-1} & y \le 0.5c \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\bar{M} = c^2(12D_z)^{-1}\,\mathcal{L}(\psi)$$

$$\mathcal{L}(\psi) = 1 + 3\sum_{n=1}^{\infty} \psi^n ((2n+3)!!)^{-1}$$

Die Abhängigkeit der Momente, d.h. der mittleren Verweilzeit in z-Richtung, vom Parameter ψ ist in Abbildung VI dargestellt.

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt der Versuch unternommen wurde, allgemeine Ausdrücke für die Verweilzeit durch eindimensionale Analyse zu erhalten, sollen nun für ein spezielles Beispiel die erhaltenen Resultate mit experimentellen Werten und Erfahrungen verglichen werden.

McIver (76) hat bei einer Magnetfeldstärke von 1.2 Tesla und einem Druck von 9.7×10^{-6} Torr die zeitliche Änderung der Anzahl von Benzolmolekularionen in Benzol bei Raumtemperatur gemessen. Diesem Experiment entnimmt man eine Halbwertszeit von 1.4 Sekunden. Die verwendete Zelle hatte Quadersymmetrie und die Maße a=c=2.22 cm und b=8.89 cm. An den Trappingplatten lag eine Spannung von +1 Volt und an den anderen Platten -0.5 Volt. In Tabelle (3.3:44) sind die nach den hier ermittelten Formeln für typische Spannungsdifferenzen mit den oben

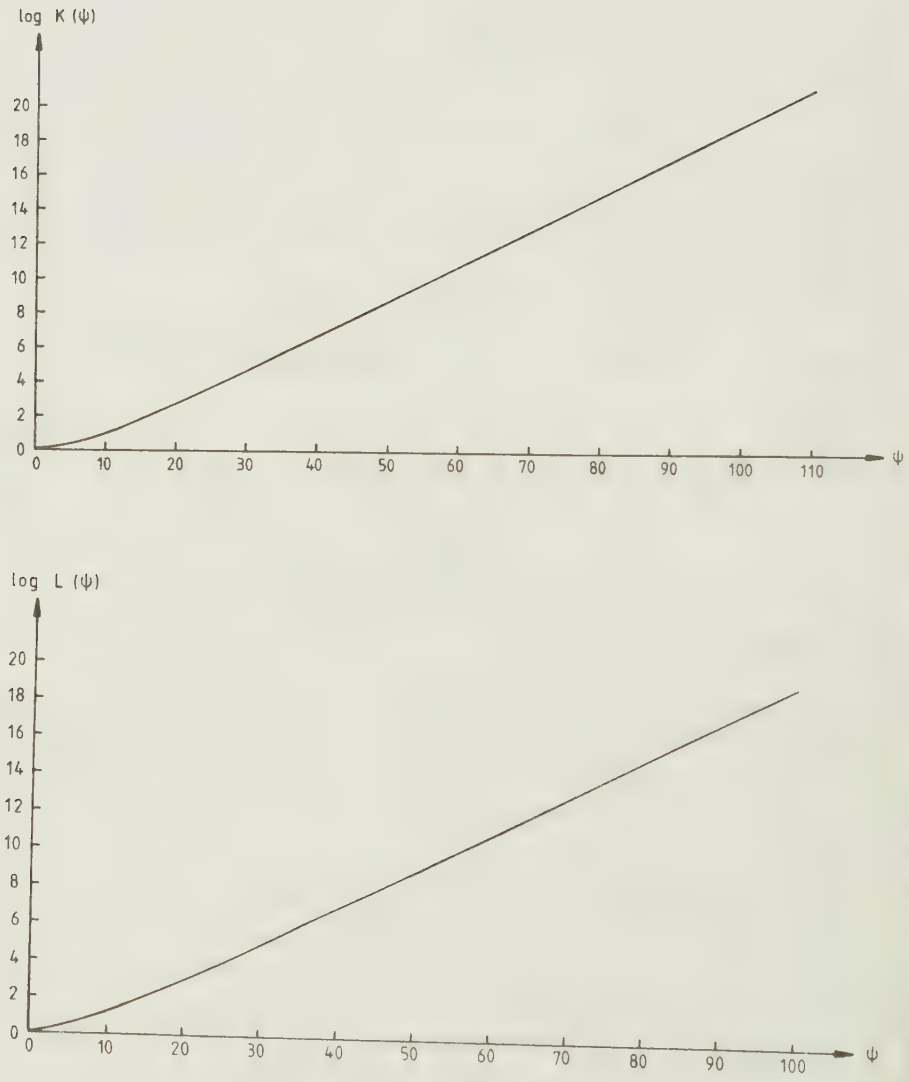


Abbildung VI : Abhängigkeit von K(Ψ) nach Gleichung (3.3:42) (oben) und L(Ψ) nach Gleichung (3.3:43) (unten) vom Parameter Ψ

erwähnten Parametern berechnete Halbwertszeiten bei Vorliegen verschiedener Randbedingungen für die x-,y- und z-Richtung zusammengestellt.

(3.3:44) Tabelle der berechneten Verweilzeiten

V (in Volt)	$t^x_{1/2}$	$\bar{t}^x$	$t^y_{1/2}$	$\bar{t}^y$	$\bar{\bar{t}}^z$ (in Sekunden)
0.	39.59	18.01	39.59	18.01	3.0×10^{-7}
0.25	3.98	4.29	39.13	17.98	5.8×10^{-6}
0.5	2.30	2.53	38.69	17.95	4.5×10^{-4}
1.0	1.33	1.45	37.84	17.88	6.35
1.5	0.96	1.04	37.04	17.82	1.35×10^{5}
2.0	0.76	0.82	36.28	17.75	3.4×10^{9}
3.0	0.54	0.58	34.88	17.62	2.9×10^{18}

Dabei bedeutet $t_{1/2}$, daß der Medianwert nach (3.3:30) berechnet wurde, $\bar{t}$ wurde aus (3.3:40) bestimmt und $\bar{\bar{t}}$ folgt aus (3.3:44). Die Superscripte deuten die Richtung, auf die diese Verweilzeit sich bezieht, an. Der Vergleich der Spalten für x- und y-Richtung zeigt, daß die von McIver (76) verwendete Zelle so längenbetont ist, daß in y-Richtung große Verweilzeiten erreichbar sind.

In der realen Zelle wirken die Verlustprozesse in den verschiedenen Richtungen zusammen. Man kann entweder die vollständige Lösungsfunktion multiplikativ aus den Einzellösungen für die jeweilige Richtung aufbauen und daraus den Gesamtmedianwert t_g für die wirkliche Halbwertszeit bestimmen. Dieses Verfahren ist aber im Falle der Einregionzelle nicht durchzuführen, weil wie schon geschildert wurde die Lösungen in allgemeiner Form dazu zu kompliziert sind.

Auf der anderen Seite kann man versuchen, den multiplikativen Effekt der Lösungsfunktion durch eine einfache Näherungskonstruktion, die von den einzeln berechneten Halbwertszeiten ausgeht, nachzubilden. Es wird vorgeschlagen, für die gesamte Halbwertszeit t_g folgende Form zu verwenden: $t_g = t_1 + t_2 - (t_1^2 + t_2^2)^{1/2}$ mit t_1, t_2 zwei Halbwertszeiten in unterschiedlichen Richtungen. Mehr als zwei Dimensionen kann man mit schlechterer Genauigkeit rekursiv beschreiben.

Aus den in Tabelle (3.3:44) angegebenen Werten berechnet man die in Tabelle (3.3:45) dargestellten Gesamtverweilzeiten für verschiedene Plattenspannungsdifferenzen.

(3.3:45) Tabelle der Gesamtverweilzeiten in Abhängigkeit von den Plattenspannungen für das im Text beschriebenen Beispiel

V (in Volt)	$t_g^{(x,z)}$ (in Sekunden)	$t_g^{(x,y,z)}$ (in Sekunden)
0.0	3×10^{-7}	3×10^{-7}
0.25	5.8×10^{-6}	5.8×10^{-6}
0.5	5×10^{-4}	4.8×10^{-4}
1.0	1.29	1.24
1.5	1.04	1.01
2.0	0.82	0.80
3.0	0.58	0.57

Die verwendeten Superscripte geben wieder die in der Analyse berücksichtigten Richtungen an.
Zusammenfassend kann man sagen, daß die hier entwickelte Beschreibung der Ionenverluste in Einregionzellen im Puls-ICR-Experiment eine quadratische Abhängigkeit der Verweilzeit von der Größe der Meßzelle und des magnetischen Feldes ergibt. Außerdem ist die berechnete Verweilzeit indirekt proportional zum Meßdruck in der Zelle. Die Polarisierbarkeit des Neutralgases, seine Masse und die Ionenmasse bilden mit der Temperatur weitere Einflußgrößen. Die Abhängigkeit von der Differenz der Plattenspannungen ist von der Form der verwendeten Randbedingung beeinflußt. Die angegebene Formeln und Graphiken gestatten es, die theoretische Speicherzeit für typische Werte der Differenz der Plattenspannungen zu bestimmen. Weiterhin wird die experimentelle Erfahrungstatsache, daß die Speicherwirkung der Einregionzelle bei einer Differenz der Plattenspannungen von etwa ein bis eineinhalb Volt ein Maximum besitzt, von der hier entwickelten Theorie wiedergegeben. Die schon mehrfach erwähnte Vermutung über die Dominanz des Ionenverlusts in x-Richtung ist nur bedingt richtig, sie gilt erst oberhalb einer Spannungsdifferenz

von etwa 0.7 Volt, wenn die bis dahin starken z-Verluste durch die zunehmende Konzentrierung der Ionen in der Mittelebene der Zelle zurückgedrängt werden zugunsten der Zunahme der x-Verluste bei wachsender Spannungsdifferenz an den Zellenplatten.
Durch die Vernachlässigung der Ion-Ion-Wechselwirkung sind die in z-Richtung bestimmten Verweilzeiten für größere Werte der Plattenspannungsdifferenz unrealistisch groß, doch darf man vermuten, daß der allgemeine Trend richtig wiedergegeben wird.
Im Experiment von McIver (76) wurde eine Halbwertszeit von 1.4 Sekunden gemessen. Daraus berechnet man einen Näherungswert von 3.75×10^{-6} qm/s für den Diffusionskoeffizienten. Aus Formel (3.2:7) folgt ein Wert von 3.42×10^{-6} qm/s bei den schon angegebenen Bedingungen. Diese für eine näherungsweise Beschreibung ausgezeichnete Übereinstimmung der theoretischen Vorhersagen mit der experimentellen Wirklichkeit macht deutlich, daß die zugrunde gelegten Modellvorstellungen konsistent sind und ein verläßliches Bild der physikalischen Vorgänge liefern.

3.4 Diskussion

Da bisher zur in der vorliegenden Arbeit entwickelten Beschreibung der Ionenverluste in Einregionzellen in der Literatur keine Alternative existiert, soll im folgenden hauptsächlich der Einfluß der verschiedenen Näherungsannahmen, die im Laufe der Rechnung gemacht wurden, diskutiert werden.
Der Einfluß der Magnetfeldstärke auf die Bewegung der Ionen wird durch die Änderung des Diffusionskoeffizienten nur summarisch berücksichtigt. Weiterhin wurden die Nichtdiagonalelemente des Diffusionstensors vernachlässigt, weil die Ionenverluste voraussichtlich senkrecht zur Driftbahn stattfinden. Damit ist das dreidimensionale Problem in mehrere eindimensionale Teilprobleme zerlegbar. Bei der Berechnung des Einflusses des elektrischen Feldes wird angenommen, daß den Ionen praktisch dieselbe kinetische Energie zukommt wie dem neutralen Gas, in dem sie sich bewegen. Diese Näherungsannahmen scheinen plausibel zu sein und keinen größeren Fehler zu verursachen, doch eine wirkliche Kontrolle dieser Sichtweise ist nur durch sehr aufwendige numerische Rechnungen möglich, die die richtigen Lösungen der Bewegungsgleichungen und die Monte-Carlo-Strategie verwenden, als Beispiel sei die Untersuchung der Ionenbewegung in einer Driftrohrapparatur (129) erwähnt. Wie schon erwähnt wurde, stellt das Auffinden der Lösung der Bewegungsgleichung schon ein Problem dar, das in der Regel nur numerisch zu lösen ist. Für exaktere Untersuchungen wäre es anstrebenswert, das Wechselwirkungspotential der Ionen mit den Neutralteilchen besser als durch Verwendung des Reibungsparameters ζ zu berücksichtigen.
In fast allen behandelten Fällen konnte die theoretische Gestalt der relativen Ionenanzahl-Zeit-Kurve berechnet werden. Für einen schnellen Vergleich von Theorie und Experiment ist aber die Halbwertszeit $t_{1/2}$ allein handlicher, weil man sonst mit dem Problem einer Kurvenanpassung durch nichtlineare Regressionsrechnung konfrontiert wird. Diffusionskoeffizienten von Ionen sind bisher nur selten bestimmt worden (91), doch möglicherweise wird es in Zukunft interessant sein sie durch Puls-ICR-Messungen und Analyse gemäß den hier entwickelten Prinzipien zumindestens näherungsweise zu bestimmen, zumal die benötigte Substanzmenge relativ gering ist.

Dies setzt allerdings eine zeitliche Konstanz des Magnetfeldes voraus, die mit der in dieser Arbeit benutzten Apparatur nicht zur Verfügung stand.

Im Fall des Ionenverlustes in einer Einregionzelle wurde die mittlere Verweilzeit berechnet und nicht die Halbwertszeit. Im Prinzip kann das verwendete Momentenverfahren benutzt werden, um durch die Einbeziehung der höheren Momente genauere Werte zu liefern, doch erschien dieses Vorgehen als zu aufwendig. Ein Test für die Größe der zu erwartenden Abweichung und gleichzeitig auch für die Konsistenz der zugrunde gelegten Modellvorstellungen ist der erwähnte Vergleich der nach den verschiedenen Formeln errechneten Diffusionskoeffizienten. Der Unterschied in der Größenordnung von zehn Prozent zeigt, daß die vorliegende Theorie die ablaufenden Vorgänge befriedigend genau beschreibt.

Eine alternative Vorgehensweise (107) besteht in der numerischen Modellierung des Ionenverlustproblems,wie sie auch schon für den Ionenverlust in Flowing-Afterglow-Apparaturen (130) durchgeführt wurde. Die Verwendung der Quadrupolnäherung für das elektrische Feld in der Meßzelle ist allgemein üblich. Der Fehler gerade in der Nähe der Zellenwände ist zwar schon merklich, doch war es nicht möglich, Rechnungen mit der exakten, aber unhandlichen Potentialfunktion (3.3:23) durchzuführen.

In der vorliegenden Beschreibung mußten verschiedene Aspekte des typischen ICR-Experiments vernachlässigt werden. Die mögliche elektrische Wechselwirkung der Ionen und eventuelle Raumladungseffekte wurden weggelassen. Dies entspricht der bisherigen Praxis der ICR-Theorie und ist für typische Ionenkonzentrationen innerhalb der Meßzelle gerechtfertigt. Besonders gravierend macht sich dieser Fehler bei der Analyse der Verluste in z-Richtung bemerkbar, da hier bei Spannungen von mehr als einem Volt für die stark in der Mittelebene zusammen gedrängten Ionen unrealistisch große Verweilzeiten berechnet wurden. Es wird nicht erwartet, daß die Einbeziehung der Ion-Ion-Wechselwirkung den prinzipiellen Verlauf der Verweilzeit-Plattenspannungskurve ändert, wohl aber, daß die Verweilzeiten ganz allgemein kleiner berechnet würden.

Ein weiteres Problem stellt die Belegung der Zellenplatten dar. Werden auf den metallischen Zellenplatten während der Messung entweder

durch Neutralisation von Ionen gebildete oder aus dem Gasraum stammende Neutralteilchen abgelagert, so können diese i.a. nichtleitenden Schichten durch weiteren Ionenbeschuß oberflächlich aufgeladen werden. Dadurch ändern sich die Potentialverhältnisse innerhalb der Zelle und die verwendete Randbedingung mit der Ionenkonzentration Null an den Zellenplatten ist nicht länger gültig. Es kommt durch diese Effekte zu nicht zu prognostizierenden Auswirkungen. Experimentell macht sich dieser Zustand der Meßzelle durch verbreiterte Linien bemerkbar, so daß man jene reinigen wird. Dies kann durch Ausheizen des Vakuumsystems, Spülen mit Edelgasen oder Säuberung der Zellenbestandteile im zerlegten Zustand der Zelle geschehen.

Die Kenntnis der Zeitabhängigkeit der Ionenanzahl in der Einregionzelle kann nun benutzt werden, um durch Puls-ICR-Experimente bei langsamen Reaktionen für den nichtreaktiven Verlust an den gemessenen Intensitäten Korrekturen anzubringen und auf diese Weise auch in diesem Fall Geschwindigkeitskonstanten zumindestens genähert zu bestimmen.

Außerdem ist die Beschreibung einer neuen Betriebsart von ICR-Einregionzellen (108-110) möglich. Erzeugt man in einer Einregionzelle kontinuierlich Ionen, so stellt sich nach kurzer Zeit ein stationärer Zustand ein. Man kann nun Reaktionen in Abhängigkeit vom Druck untersuchen, dabei reichern sich vermutlich schwere Ionen an, weil sie besser gespeichert werden. Man erhält also die Möglichkeit, Ionen-Molekülkondensationsreaktionen mit besseren Ausbeuten zu untersuchen, so daß auch Prozesse, die unter normalen Puls-ICR-Bedingungen wegen mangelnder Intensität nicht nachzuweisen sind, beobachtet werden können. Die hier entwickelte Theorie ist gut geeignet, auch die Ionenverluste während des nichtgequenchten Betriebs zu beschreiben.

Die im vorliegenden Kapitel beschriebene Vorgehensweise soll in Zukunft auch auf die Beschreibung des Ionenverlusts in Einregionzellen anderer als Quadersymmetrie und auf die konsequente Einbeziehung gleichzeitig ablaufender Reaktionen ausgeweitet werden.

4. KINETISCHE UNTERSUCHUNG DER REAKTIONEN NEGATIVER IONEN IN DISTICKSTOFFMONOXID BEI FAST THERMISCHER ENERGIE DURCH PULS-ICR-SPEKTROMETRIE

4.1 Problemstellung

Die Elektronenanlagerung an Distickstoffmonoxid (N_2O) und die Reaktionen der gebildeten negativen Ionen sind unter verschiedenartigen Gesichtspunkten und mit unterschiedlichen Methoden (57-71) untersucht worden. Prinzipiell ist die ICR-Massenspektrometrie zur Untersuchung negativer Ionen genauso gut geeignet wie für positive. Durch die i.a. kleinere Ausbeute an negativen Ionen bei Elektronenstoß bzw. -anlagerung (84) muß man Intensitätsprobleme überwinden. Eine weitere Erschwernis stellt die Tatsache dar, daß auch Elektronen aus der Elektronenquelle in einer Einregionzelle mit entsprechenden Plattenspannungen gespeichert werden können. Dadurch kann es zwar zu einer erhöhten Bildungsrate negativer Ionen kommen, andererseits kann das Auflösungsvermögen und die Speicherwirkung durch die größere Raumladung verschlechtert werden.
In N_2O kommt es beim Stoß mit niederenergetischen Elektronen zu dissoziativer Elektronenanlagerung wie in (4.1:1) dargestellt.

(4.1:1)

$$N_2O\ (X\ ^1\Sigma^+) + e^- \longrightarrow O^-\ (^2P) + N_2\ (X\ ^1\Sigma_g^+)$$

$$\Delta H = 0.21\ eV\ (70)$$

Nach einer Untersuchung von Chantry (63) besitzen die gebildeten O^--Ionen für Elektronenergien zwischen 1.5 und 3 Elektronenvolt die mittlere kinetische Energie 0.38 eV. Die O^--Ionen reagieren mit N_2O weiter nach Gleichung (4.1:2).

(4.1:2)

$$O^-\ (^2P) + N_2O\ (X\ ^1\Sigma^+) \longrightarrow NO^-\ (X\ ^3\Sigma^-) + NO\ (X\ ^2\Pi)$$

$$\Delta H = 0.12\ eV\ (70)$$

Da die Ionen im Vergleich zu den Neutralteilchen nur in Spuren vorliegen, verlaufen die Ionen-Molekülreaktionen nach pseudoerster Ord-

nung. Das heißt, man darf die Teilchendichte des neutralen Reaktionspartners als multiplikative Konstante behandeln. Da außerdem auch die Konzentration an Neutralteilchen gering ist, kann man die Teilchendichte aus dem Druck bei Kenntnis der Temperatur mit Hilfe des idealen Gasgesetzes berechnen.
Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten ist folglich die Bestimmung der Zeitabhängigkeit der relativen Intensität der involvierten Ionen und die Messung des N_2O-Druckes notwendig.

4.2 Über die Druckmessung

Die Druckmessung wird als die Hauptfehlerquelle bei der Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten von Ionen-Molekülreaktionen durch Puls-ICR-Spektrometrie angesehen. Im vorliegenden Fall wurde der Druck während der Messungen mit einem Ionisationsvakuummeter, das direkt am Hauptvakuumsystem gegenüber der Meßzelle angeflanscht war, gemessen. Trotzdem kann nicht völlig ausgeschlossen werden, daß es innerhalb der Apparatur zwischen Meßzelle und Druckmessungsstelle ein Druckgefälle gibt. Das Ionisationsvakuummeter nach Bayard-Alpert (BA) wurde bei höheren Drucken wie schon beschrieben mit einem gasartunabhängigen Kapazitätsvakuummeter geeicht. Die Eichkurve ist in der Abbildung VII zu sehen und wurde zu niedrigeren Drucken extrapoliert. Der Zusammenhang zwischen der Druckanzeige des BA-Ionisationsvakuummeters und der des Kapazitätsvakuummeters Baratron gehorcht Gleichung (4.2:1)

(4.2:1)

$$p_{Baratron} = 0.2992 \left(p_{BA} \right)^{0.8558}$$

Dieser wurde durch lineare Ausgleichsrechnung aus den Logarithmen der Druckanzeigen gewonnen; der Korrelationskoeffizient betrug 0.9980. Der Druck im Vakuumsystem betrug, bevor N_2O eingelassen wurd, circa 1×10^{-7} Torr; der Meßdruck betrug 6.24×10^{-5} Torr.

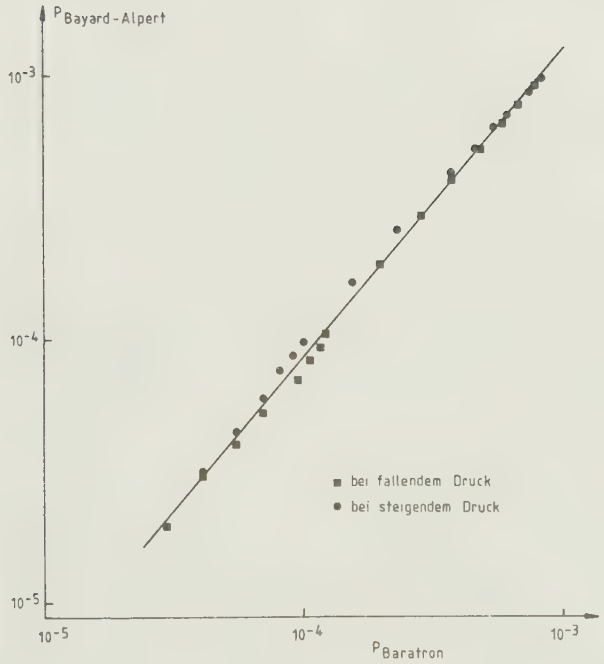


Abbildung VII : Eichkurve des Bayard-Alpert-Ionisationsvakuummeters für Distickstoffmonoxidgas

4.3 Reaktionen und kinetisches Modell

Im folgenden Kapitel sollen die experimentellen Bedingungen, die Meßergebnisse, das zur Auswertung der Messungen verwendete kinetische Modell und schließlich die bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der in N_2O nachgewiesenen Ionen-Molekülreaktionen geschildert werden.

Die Länge der verwendeten Pulse betrug jeweils vier Millisekunden; zur Abfolge der Pulse sei nochmals auf Abbildung IV verwiesen. Der zeitliche Abstand zwischen dem Beginn der Ionenerzeugung und dem Ende des Nachweises wurde als Reaktionszeit definiert und im Intervall 8 bis 18 ms schrittweise geändert. Die Messung dieser Zeitdifferenzen geschah mit einem Oszilloskop auf geschätzte 0.1 ms genau. Die Frequenz des gepulsten MC-Detektors betrug 306.45 kHz, die Amplitude 10 mV. Die Elektronenenergie betrug 2.2 eV am Maximum der Ionenausbeute. Dieser Wert ist unkorrigiert für eventuelle Verschiebungen der Energieskala, stimmt aber mit anderen Meßergebnissen (63) überein. Zur Aufnahme der ICR-Spektren wurde das Magnetfeld während eines Zeitraums von zehn Minuten von 0.2 bis knapp 1.2 Tesla durchgestimmt. Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die effektive Temperatur der Zelle lag höher, da die Zelle durch den Heizstrom des Filaments aufgeheizt wird, aber keine Thermostatisierung vorhanden ist. Mit einem Platin-Widerstandsthermometer, das an der Zellenbefestigung angebracht war, wurde eine Zellentemperatur im Bereich 30-35° C gemessen. Im Laufe der Meßreihen wurde kein zeitlich variabler Effekt beobachtet, der auf eine durch mangelnde Kühlung verursachte, andauernde Temperatursteigerung hinweisen würde. Die Spektren zeigen als einziges Primärion O^-. Es entsteht nach (4.1:1) durch dissoziative Elektronenanlagerung an N_2O. Bei längeren Reaktionszeiten entsteht NO^- unter Abnahme der O^--Intensität. Die Höhe der Linien in den Spektren wurde nach Formel (2.3.1:5) mit der jeweiligen Masse multipliziert, um die Massenzahlabhängigkeit der MC-Detektorempfindlichkeit zu korrigieren. Die Meßergebnisse sind in Tabelle (4.3:1) zusammengestellt. Angegeben wird die relative Ionenanzahl von O^- und NO^- und deren Summe. Die jeweils erste Spalte gibt den Mittelwert, die zweite die Standardabweichung berechnet aus drei Messungen an.

(4.3:1) Tabelle der relativen Ionenanzahlen von O^- und NO^-

Zeit (ms)	relative Konzentration an (willkürliche Einheiten)				
	O^-		NO^-		Summe
	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.	
8	24.6	0.20	3.4	0.14	28.0
9	21.8	0.11	4.3	0.14	26.1
10	16.4	0.27	6.3	0.49	22.7
11	14.4	0.23	7.4	0.14	21.8
12	9.8	0.08	9.5	0.28	19.3
14	7.3	0.15	12.3	0.55	19.6
16	5.2	0.08	16.1	0.28	21.3
18	3.7	0.13	19.1	0.38	22.8

Aus dem zeitlichen Verlauf der Summe der Konzentrationen von O^- und NO^- und dem im Vergleich zur Entstehung von NO^- zu schnellen Verschwinden von O^- kann man schließen, daß die Bildungsreaktion des NO^--Ions über ein nicht direkt beobachtetes Zwischenprodukt X^- verläuft.

Außerdem besitzt das NO-Molekül eine Elektronenaffinität von nur 0.02 eV (77). Diese Energie ist unter den experimentellen Bedingungen in der Größenordnung der thermischen Energie der Ionen und Neutralteilchen. Entsprechend leicht verliert das NO^- seine Ladung bei Stößen mit neutralen N_2O-Molekülen (78). Die entstehenden Elektronen und natürlich auch das neutrale NO können im Puls-ICR-Experiment nicht nachgewiesen werden. Alle diese Effekte sind im kinetischen Modell (4.3:2) der ablaufenden Vorgänge berücksichtigt worden.

(4.3:2)
$$O^- \xrightarrow{k_1} X^- \xrightarrow{k_2} NO^- \xrightarrow{k_3} NO$$

Die Konzentration des neutralen Reaktionspartners in jeder der obigen Reaktionen ist jeweils in die angegebene Geschwindigkeitskonstante einbezogen worden, da wie schon ausgeführt die Reaktionen nach pseudoerster Ordnung verlaufen. Dieses Schema ist ein Spezialfall zu (2.3.1:5), so daß die Abhängigkeit der Linienhöhen der O^-- und NO^--Ionen von der Reaktionszeit in (4.3:3) sich aus den dort gewonnenen Lösungen ergibt.

(4.3:3)

$$I_{O^-}(t) = A_0 \frac{(e^{k_1\tau}-1)(e^{k_1\mu}(k_1\mu-1)+1)}{k_1^3} e^{-k_1 t}$$

$$I_{NO^-}(t) = A_0 \left[\frac{k_2(e^{k_1\tau}-1)(e^{k_1\mu}(k_1\mu-1)+1)}{k_1^3} e^{-k_1 t} \right.$$

$$+ \frac{k_1(e^{k_2\tau}-1)(e^{k_2\mu}(k_2\mu-1)+1)}{(k_1-k_3)(k_3-k_2)k_2^2} e^{-k_2 t}$$

$$\left. - \frac{k_1 k_2(e^{k_3\tau}-1)(e^{k_3\mu}(k_3\mu-1)+1)}{(k_3-k_2)(k_1-k_3)k_3^3} e^{-k_3 t} \right]$$

Dabei ist I die jeweilige Linienhöhe zur Zeit t, A_o ein Skalierungsparameter, τ die Gitterpulslänge und μ die Nachweispulslänge. Die Bestimmung des Satzes optimaler Parameter k_1, k_2, k_3 und A_o, der auf der Grundlage des kinetischen Modells (4.3:2) die Summe der Abweichungsquadrate zwischen Messung und Prognose nach (4.3:3) der Linienhöhen der O^-- und NO^--Ionen minimalisiert, wurde mit dem in Kapitel 2.3.2 vorgestellten Programm für nichtlineare Regressionsrechnung durchgeführt.
Die gleichfalls benötigte Anzahldichte der neutralen N_2O-Moleküle folgt mit Hilfe des idealen Gasgesetzes aus dem Druck $p = 6.2_4 \pm 0.5 \times 10^{-5}$ Torr und der Temperatur $T = 30 \pm 5^{\circ}$ C.
Es wurden folgende Werte für die Geschwindigkeitskonstanten, die im kinetischen Schema (4.3:2) eingeführt wurden, erhalten. Außerdem wird das wahrscheinliche Fehlerintervall der bestimmten Werte angegeben:

(4.3:4)

$$k_1 = 1.0 \pm 0.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$k_2 = 3.5 \pm 0.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$k_3 = 6._6 \pm 2.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$$

In der Abbildung VII werden die Meßpunte der O^-- und NO^--Ionenkonzentration zu verschiedenen Zeitpunkten mit nach den Gleichungen (4.3:3) und mit den in (4.3:4) angegebenen Geschwindigkeitskonstanten berechneten Konzentration-Zeit-Kurven

dieser Ionen verglichen. Die Übereinstimmumg ist ausgezeichnet.

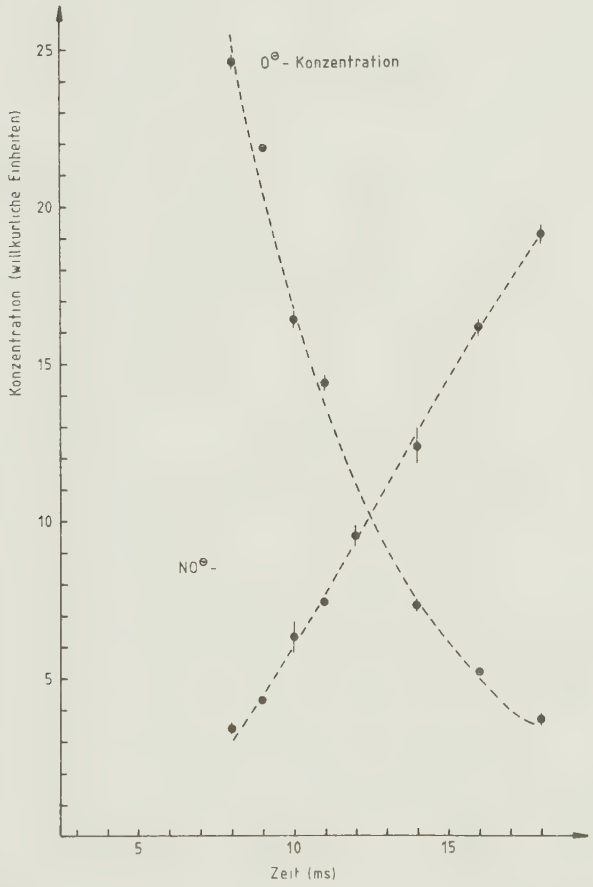


Abbildung VII: Vergleich der gemessenen und prognostizierten Linienhöhen von O^-- und NO^--Ionen. Die Meßpunkte sind mit einer Kennzeichnung der jeweiligen Standardabweichung versehen, der prognostizierte Verlauf wird durch die gestrichelten Kurven dargestellt.

4.4 Diskussion

Durch die Nichtlinearität der Regressionsrechnung ist die einfache Bestimmung des Konfidenzintervalls für die Geschwindigkeitskonstanten (4.3:4) nicht möglich (105). Da die Restvarianz für das kine-

tische Modell (4.3:3) und die Gesamtfehlervarianz in (4.3:1) die glei
che Größenordnung haben, kann man schließen, daß das verwendete Model
die Wirklichkeit verläßlich abbildet. Auf die Benutzung eines mit den
unterschiedlichen Standardabweichungen der jeweiligen Meßpunkte ge-
wichteten Fehlerfunktionals wurde bewußt verzichtet, um den Rechen-
aufwand nicht zu groß werden zu lassen.
Die in der kinetischen Analyse verwendete Annahme, daß die Bildungs-
reaktion des NO^--Ions über ein nicht direkt beobachtetes Zwischenpro-
dukt X^- verläuft, wird durch das Verhalten der Summenkurve und die
zeitliche Verschiebung zwischen Verschwinden der O^-- und Entstehung
der NO^--Ionen nahegelegt. In Driftrohr- und Flowing-Afterglow-Experi-
menten (69) wurde nachgewiesen, daß ein Reaktionskomplex $N_2O_2^-$
auftritt. Da er durch Reaktion von O^- mit N_2O entsteht und später
durch Stöße in NO^- und NO zerfällt, ist die symmetrische Struktur
$(O\text{-}N\text{-}N\text{-}O)^-$ wahrscheinlich. Er scheint unter den Bedingungen des Puls
ICR-Experiments langlebig genug zu sein, um seine Existenz am beschri
benen Verhalten der O^-- und NO^--Linienhöhen ablesen zu können.
Die mit Hilfe von $^{18}O^-$ durchgeführten Studien von Paulson (64) erga-
ben, daß die Reaktion von O^- mit N_2O bei niedrigen relativen Energiem
über einen recht langlebigen Zwischenstoff verläuft, dessen Identität
auch hier mit $N_2O_2^-$ angenommen wurde. Die Geschwindigkeitskonstanten
der ablaufenden Reaktionen wurden bisher durch Flowing-Afterglow-
und Drift-ICR-Experimente (68) bestimmt. Hierzu wurden Messungen bei
verschiedenen Drucken und Driftspannungen durchgeführt. Dabei wurden
O^- und NO^- als einzige Ionen beobachtet. Man erhielt für die Geschwin
digkeitskonstante der Reaktion von O^- zum NO^- den Wert 2.5×10^{-10} $cm^3/$
im Drift-ICR-Experiment, Flowing-Afterglow ergab 2.2×10^{-10} cm^3/s.

Beide Werte beziehen sich auf thermische O^--Ionen. Die Effekte von
Druck-und Energieänderung sind im Drift-ICR-Experiment (68) nicht
trennbar und so ergibt sich eine gewisse Inkonsistenz. Einer Zeich-
nung in der angegebenen Veröffentlichung (68), die die Abhängigkeit
der Geschwindigkeitskonstanten für die Bildungsreaktion des NO^- vom
Druck zeigt, kann ein Wert von rund 1.2×10^{-10} cm^3/s bei dem im vor-
liegenden Experiment verwendeten Druck entnommen werden.

Die Übereinstimmung mit der hier bestimmten Konstanten k_1 von $1.0_4\times$
10^{-10} cm^3/s ist durchaus befriedigend.
Der Vorgehensweise im Flowing-Afterglow- und im Drift-ICR-Experiment

gemeinsam ist, daß die Reaktionszeit der Ionen nicht direkt gemessen und auch nicht variiert werden kann, sondern über eine Hilfsgröße wie Druck oder die Driftspannung im Drift-ICR-Experiment kontrolliert werden muß. Wie schon erwähnt wurde, ist die Druckmessung mit großen Unsicherheiten belastet. Im schon angeführten Drift-ICR-Experiment (68) wurde eine Viersektionenzelle und TIC-Detektion verwendet. Die in die Kinetik eingehende Aufenthaltsdauer der Ionen in der Zelle wurde als Quotient von Zellenlänge durch Driftgeschwindigkeit berechnet. Die Driftgeschwindigkeit wurde wie in der Einleitung im Kapitel 1 beschrieben aus der Größe der elektrischen und magnetischen Felder abgeleitet. Diese Berechnungsmethode ist allerdings nur approximativ gültig, da die realen elektrischen Felder nicht homogen sind (53). Messungen der Aufenthaltsdauer von Ionen in der Driftzelle mit einem Pulsschema (83) zeigten, daß die obige Art der Bestimmung der Aufenthaltsdauern zu ungenauen Werten führen muß. Durch die Möglichkeit, die Reaktionszeit kontrolliert zu variieren, ist die Puls-ICR-Spektrometrie für die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten geeigneter und die Ergebnisse deshalb verläßlicher als bei Drift-ICR- oder vergleichbaren Methoden.

Eine bisher offengebliebenen Frage ist die nach der Größe der kinetischen Energie der reagierenden O^--Ionen. Nach Chantry (63) entstehen sie mit 0.38 eV Überschußenergie. Die Geschwindigkeitskonstante für Impulsübertragung zwischen O^- und N_2O nach dem Langevin-Giomousis-Stevenson-Modell (88-89) beträgt 1.1×10^{-9} cm^3/s. Die O^--Ionen haben im Mittel mindestens vier Millisekunden Zeit, um desaktiviert zu werden. Beim verwendeten Meßdruck sind in dieser Zeitspanne zwischen der Mitte von Gitter- und Nachweispuls bei Zugrundelegung des obigen Wertes bis auf 0.01 % alle O^--Ionen thermalisiert. Marx et al. (68) bestimmten einen Wert von 3×10^{-10} cm^3/s für die Desaktivierungskonstante. Auch mit diesem Wert liegt der berechnete Anteil an nichtthermischen O^--Ionen unter 10%. Die vorgelagerte O^--Desaktivierung würde sich im hier verwendeten Experiment in einer nicht beobachteten - Krümmung der O^--Konzentrations-Zeit-Kurve bemerkbar machen. Man kann aus dem vorangegangen den Schluß ziehen, daß der hier für k_1 bestimmte Wert sich auf thermische O^--Ionen bezieht. Auf der anderen Seite widerspricht diese Sichtweise der von Marx et al. (68) ermittelten Energieabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten. Dem hier für k_1 ermittelten Wert würde nach Marx (68)

eine Überschußenergie von rund 0.22 eV entsprechen. Zur Wertung dieses Befundes allerdings muß man bedenken, daß auch zur Untersuchung der Energieabhängigkeit die Drift-ICR-Spektrometrie in der oben geschilderten Art Verwendung fand. Die verläßliche Kenntnis der Aufenthaltsdauer ist für die Berechnung der aufgenommenen Energiemenge unerläßlich, so daß - nach den obigen Ausführungen über die unsichere Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten - die Messung der Energieabhängigkeit als zumindest ebenso unsicher bzw. wahrscheinlich mit Fehlern behaftet anzusehen ist.
McFarland (78) bestimmte mit der Flowing-Afterglow-Methode Werte für die Geschwindigkeitskonstante k_3 bei verschiedenen Temperaturen. Bei Zimmertemperatur (25° C) ergab sich ein Wert von $5.1 \times 10^{-12} cm^3/s$. Mit steigender Temperatur nahm die bestimmte Geschwindigkeitskonstante zu. Benutzt man die ebenfalls bestimmten Arrheniusparameter, um aus dem hier bestimmten Wert der Geschwindigkeitskonstanten k_3 zu Kontrollzwecken die Zellentemperatur auszurechnen, so erhält man in sehr guter Übereinstimmung zur Messung der hier vorliegenden Zellentemperatur 34° C. Dies zeigt, daß hier durch eine konsequente Berücksichtigung der Zeitabhängigkeit der Linienhöhe die für ICR-Experimente i.a. sehr niedrige Geschwindigkeitskonstante k_3 in sehr guter Übereinstimmung mit früheren Experimenten (78) bestimmt werden konnte.Auch die anderen Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 sind mit früheren Ergebnissen durchaus zu vergleichen. Allerdings bestehen m.E. gewisse Inkonsistenzen in früheren Messungen, so daß die in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe der zu solchen Messungen sehr gut geeigneten Puls-ICR-Spektrometrie bestimmten Werte in der Lage sind, Unsicherheiten auszuräumen.

5. DIE IONENCHEMIE DES DIMETHYLFLUORPHOSPHINS (Me_2PF) IN DER GASPHASE IM PULS-ICR-EXPERIMENT

5.1 Einführung

Das chemische Verhalten der Ionen einfacher phosphororganischer Verbindungen in der Gasphase ist mit Hilfe der ICR-Spektrometrie schon recht eingehend untersucht worden (111-117,54-55). In der vorliegenden Arbeit soll das chemische Verhalten von positiven Ionen in Dimethylfluorphosphin (Me_2PF) untersucht werden.
In der flüssigen Phase zersetzt sich Me_2PF bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage entsprechend der Bruttogleichung (5.1:1) in Dimethyltrifluorphosphoran (Me_2PF_3) und Tetramethyldiphosphin ($Me_2P\text{-}PMe_2$) (118).

(5.1:1)

$$3\ Me_2PF \longrightarrow Me_2PF_3 + Me_2P\text{-}PMe_2$$

Diese Zersetzung verläuft über das ^{19}F-NMR-spektroskopisch nachweisbare Zwischenprodukt (Dimethylphosphino-)-dimethyldifluorphosphoran (120). Möglicherweise spielen in dieser Reaktion katalytische Mengen von HF eine Rolle, wie im folgenden detallierteren Reaktionsschema (5.1:2) vorgeschlagen wird.

(5.1:2)

$$Me_2PF + HF \longrightarrow Me_2PF_2H$$
$$Me_2PF_2H + Me_2PF \longrightarrow Me_2P\text{-}PF_2Me_2 + HF$$
$$Me_2P\text{-}PF_2Me_2 + HF \longrightarrow Me_2PF_3 + Me_2PH$$
$$Me_2PH + Me_2PF \longrightarrow Me_2P\text{-}PMe_2 + HF$$

Außer den Reaktionen des nicht isolierten (Dimethylphosphino-)-dimethyldifluorphosphorans sind alle aufgeführten Reaktionen auch einzeln beobachtbar (118). Es stellte sich die Frage, inwieweit die Ionenchemie des Me_2PF in der Gasphase über analoge, allerdings dann ionische Strukturen verläuft.Die Untersuchung der Ionenchemie des Me_2PF mit der Drift-ICR-Massenspektrometrie (114) ergab keine Analogie, deshalb soll in der vorliegenden Arbeit das Verhalten der positiven Ionen des Me_2PF im Puls-ICR-Experiment bei Reaktionszeiten bis 200 ms untersucht werden. Zu Vergleichszwecken wird auch das Verhalten der Reaktionsprodukte nach Gleichung (5.1:1) unter diesen Versuchsbedingungen untersucht.

5.2 ICR-Massenspektren des Me_2PF

Das Puls-ICR-Massenspektrum des Me_2PF bei einem Druck von 2.6×10^{-6} Torr und 23 ms Reaktionszeit ist in der Abbildung VIII zu sehen. In der folgenden Tabelle (5.2:1) sind die korrigierten relativen Intensitäten der Puls-ICR-Massenspektren bei einer Reaktionszeit von 23 ms und einem Druck von 2.6 (A) bzw. 4.3 10^{-6} Torr (B) mit in der Literatur (114,118) veröffentlichen Spektren (C,D) gegenübergestellt.

(5.2:1) ICR-Massenspektren des Me_2PF im Vergleich

m/e	vermutl. Zusammensetz.	relative Intensität A	B	C	D
44	CHP^+			39	95
45	CH_2P^+	128	59	153	
46	CH_3P^+		25	19	
50	PF^+			29	30
51	HPF^+			70	64
56	C_2HP^+	56	91		
57	$(CH)_2P^+$	97	86	31	
59	$(CH_2)_2P^+$	81	49	90	66
61	$(CH_3)_2P^+$	376	353	54	
62	$(CH_3)_2HP^+$	131	124		
63	$(CH_3)_2H_2P^+$	107	104		
64	CH_2PF^+	94	57		84
65	CH_3PF^+	649	359	1000	1000
77	$C_2H_3PF^+$			40	40
79	$C_2H_5PF^+$		82	20	40
80	$(CH_3)_2PF^+$	1000	894	718	653
81	$(CH_3)_2HPF^+$	861	1000		
85	$CH_4PF_2^+$	243	170		
99	$(CH_3)_2PF_2^+$	386	457		
103	$CH_3PF_3^+$	184	170		

A:Puls-ICR-Spektrum , 23ms Reaktionszeit,2.6×10^{-6} Torr

B: wie A, 4.3×10^{-6} Torr

C:Drift-ICR-Spektrum (114)

D:konventionelles Massenspektrum (118)

Im Puls-ICR-Massenspektrum A bei niedrigem Druck ist das Molekularion mit der Masse 80 der Basispeak des Spektrums. Durch den Verlust eines Methylradikals während des Ionisationsprozesses bildet sich das intensivste Fragmention CH_3PF^+ mit der Masse 65. Das etwa fünfmal weniger intensive CH_2P^+-Ion mit der Masse 45 entsteht entweder durch Methan- und Fluoratomabspaltung oder - wahrscheinlicher - durch Fluorwasserstoff - und Methylradikalverlust, da sonst auch das Fragmention mit der Masse 61 beobachtbar sein müßte. Außerdem gibt es noch eine Reihe weiterer, allerdings wenig intensiver Fragmentionen, die hauptsächlich unter Bildung des protonierten Moleküls wegreagieren. Die Tatsache, daß mit einem konventionellen Massenspektrometer kein CH_2P^+-Ion nachgewiesen wurde, in allen ICR-Messungen dieses aber ein relativ intensives Signal liefert, kann als Hinweis gewertet werden, daß es sich in einem metastabilen Zerfallsmechanismus bildet, der im konventionellen Massenspektrometer noch nicht abgeschlossen war. Andererseits kann ein eventuell vorliegendes CHP^+-Ion unter ICR-Bedingungen schon weiterreagiert haben. Analoge Überlegungen gelten auch für weitere Differenzen zwischen den relativen Intensitäten der nachgewiesenen Ionen. Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, daß zumindestens Anteile der Signalintensitäten bei den Massenzahlen 45,46,62 und 63 von einer Verunreinigung der Meßprobe mit Dimethylphosphin herrühren. Diese kann zwar nicht aus dem Herstellungsprozeß des Me_2PF stammen, aber es ist denkbar, daß an Metallteilen im Einlaß- und Hauptvakuumsystem bzw. an heißen Zellenelementen Zersetzungsreaktionen stattfanden. Die relative Menge an Dimethylphosphin ist auf jeden Fall gering, weil sonst die höhere Protonenaffinität des Me_2PH im Vergleich zu Me_2PF zu einem sehr großen Signal der Masse 63 führen würde, das nicht beobachtet wurde. Das Signal eines Ions mit der Masse 85 deutet auf eine Verunreinigung mit Me_2HPF_2 hin, die durch Addition von HF an Me_2PF entstanden sein könnte. Das Vorliegen dieser Verbindung würde zu den Signalen bei den Massen 65,80,81 und 99 beitragen (118). Eine andere , allerdings unwahrscheinlichere Erklärung wäre, das Signal der Masse 85 einer Verunreinigung durch SiF_4 zuzuschreiben. Dieses liefert ein Ion der Masse 85 SiF_3^+ und könnte als Reaktionsprodukt einer Umsetzung mit Glas auftreten.
Die Ionen mit den Massen 61,81,99 und 103 sind Produkte von Ionen-Molekülreaktionen, deren Ablauf die Unterschiede zwischen dem Spektrum A und den Spektren C und D erklärt.

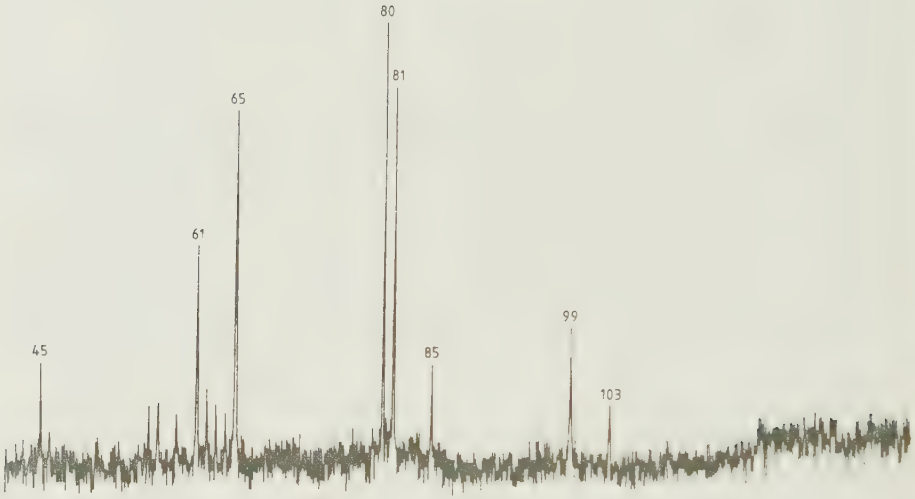


Abbildung VIII : Puls-ICR-Spektrum des Me_2PF bei 2.6×10^{-6} Torr und 23 ms Reaktionszeit

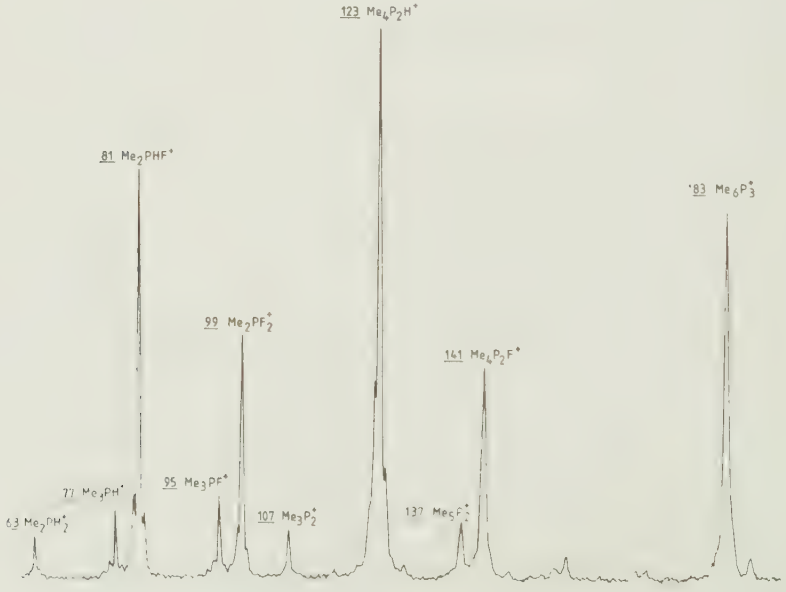


Abbildung IX : Puls-ICR-Spektrum des Me_2PF bei 8×10^{-6} Torr und 200 ms Reaktionszeit

Allerdings könnte zumindestens ein Teil der Signalintensität bei den Massen 99 und 103 auf eine Verunreinigung mit Me_2PF_3 zurückführbar sein. Diese würde sich durch $Me_2PF_2^+$-Ionen der Masse 99 und durch $MePF_3^+$-Ionen der Masse 103 bemerkbar machen. Die in 2.2 beschriebene Handhabung der Meßprobe macht ein solches Zersetzungsprodukt aber unwahrscheinlich, zumal das ebenfalls nach Gleichung (5.1:1) zu erwartende Produkt Tetramethyldiphosphin mit einem intensiven Signal bei der Masse 122 überhaupt nicht auftritt. Durch Erhöhung des Druckes auf 4.3×10^{-6} Torr nehmen im Spektrum B die oben erwähnten Ionen unterschiedlich stark zu. Das protonierte Molekül ergibt das instensivste Signal. Dies deutet daraufhin, daß seine Bildung die schnellste Reaktion in diesem System darstellt. Auch die Ionen mit den Massen 61 und 99 werden intensiver, während das mit der Masse 103 fast konstant bleibt. Hingegen nimmt das Ion mit der Masse 65 ab, da es zum Ion mit der Masse 61 reagiert. Auf diese Reaktion wird später noch im Detail eingegangen. Mit Ausnahme des Molekularions haben alle intensiven Ionen ungerade Massenzahlen, besitzen also eine gerade Anzahl von Elektronen und sind somit keine Radikalionen.

Bei einer Erhöhung des Druckes auf 8×10^{-6} Torr und einer Vergrößerung der Reaktionszeit auf 200 ms erhält man das in Abbildung IX dargestellte Spektrum. Die korrigierten relativen Intensitäten der nachgewiesenen Ionen sind in Tabelle (5.2:2) aufgeführt.

(5.2:2) ICR-Spektrum des Me_2PF bei einer Reaktionszeit von 200 ms und einem Druck von 8×10^{-6} Torr

m/e	vermutliche Zusammensetzung	relative Intensität
63	$(CH_3)_2HP^+$	35
77	$(CH_3)_3HP^+$	74
81	$(CH_3)_2HPF^+$	488
95	$(CH_3)_3PF^+$	112
99	$(CH_3)_2PF_2^+$	355
107	$(CH_3)_3P_2^+$	75
123	$(CH_3)_4HP_2^+$	1000
137	$(CH_3)_5P_2^+$	111
141	$(CH_3)_4P_2F^+$	438
155	$(CH_3)_4H_2P_3^+$	52
183	$(CH_3)_6P_3^+$	994
187	$(CH_3)_5P_3F^+$	55

In diesem Spektrum (5.2:2) ist das Ion mit der Masse 123 der Basispeak. Es besitzt die Zusammensetzung $(CH_3)_4HP_2^+$ und trägt 26% zur Gesamtionisation bei. Ebenfalls 26% liefert das $(CH_3)_6P_3^+$-Ion mit der Masse 183. Weitere intensive Ionen besitzen die Massen 81 - das protonierte Molekül- und 141. Dieses Ion besitzt die Zusammensetzung $(CH_3)_4P_2F^+$. Das Ion mit der Masse 99 hat die Formel $(CH_3)_2PF_2^+$. Weniger intensive Ionen mit den Massen 63,77,95,107 137,155 und 187 wurden ebenfalls nachgewiesen und ihnen wurden in Tabelle (5.2:2) auch Summenformeln zugeordnet.
Im nun folgenden Kapitel 5.3 sollen die Bildungsmöglichkeiten dieser Ionen diskutiert werden.

5.3 Ionen-Molekülreaktionen in Me_2PF im Puls-ICR-Experiment

Im folgenden sollen die im hier durchgeführten Puls-ICR-Experiment nachweisbaren Reaktionen der intensiven Ionen in Me_2PF geschildert werden. Diese wurden durch Doppelresonanzexperimente bei verschiedenen Reaktionszeiten, Drucken und Doppelresonanzeinstrahlamplituden untersucht. Meistens wurde außerdem ein Detuningexperiment durchgeführt. Beide Techniken wurden schon in der Einleitung und in Kapitel 2.2 ausführlich geschildert.
Die Zusammensetzung des jeweiligen neutralen Reaktionsproduktes kann nur vermutet werden, da es im ICR-Experiment nicht nachzuweisen ist. Trotzdem soll sie angegeben werden, auch um zu kontrollieren, ob sich auf dem Hintergrund des Wissens über die Chemie der Neutralverbindungen vernünftige Summenformeln ergeben.
Die beiden intensivsten Fragmentionen mit den Massen 45 und 65 reagieren mit neutralem Me_2PF hauptsächlich unter Fluoridtransfer:

(5.3:1)

$$CH_2P^+ + (CH_3)_2PF \longrightarrow (CH_3)_2P^+ + CH_2PF$$

(5.3:2)

$$CH_3PF^+ + (CH_3)_2PF \longrightarrow (CH_3)_2P^+ + CH_3PF_2$$

Es bildet sich bei dieser Reaktion im Falle des Methylfluorphospheniumions das Methyldifluorphosphin als neutrales Reaktionsprodukt, im Falle des Methylenphospheniumions das Fluormethylenphosphin. Es wurden auch Protonenübertragungsreaktionen beobachtet.

(5.3:3)

$$CH_2P^+ + (CH_3)_2PF \longrightarrow (CH_3)_2HPF^+ + HCP$$

(5.3:4)

$$CH_3PF^+ + (CH_3)_2PF \longrightarrow (CH_3)_2HPF^+ + CH_2PF$$

Das protonierte Molekül wird aber in der Hauptsache vom Molekularion aus gebildet. Zwar kann aus den Doppelresonanzsignalen nicht zweifelsfrei erschlossen werden, ob dies durch Protonenübertragung vom oder durch Wasserstoffradikaltransfer zum Molekularion geschieht, doch spricht die experimentelle Tatsache, daß verschiedene Fragmentionen das protonierte Molekül bilden können, für eine Protonenübertragungsreaktion durch das Molekularion.

(5.3:5)

$$(CH_3)_2PF^{+\cdot} + (CH_3)_2PF \longrightarrow (CH_3)_2HPF^+ + C_2H_5PF^\cdot$$

Außerdem entsteht das protonierte Molekül noch durch Reaktionen der Ionen mit den Massen 61 und 99.

(5.3:6)

$$(CH_3)_2P^+ + (CH_3)_2PF \longrightarrow (CH_3)_2HPF^+ + C_2H_5P$$

(5.3:7)

$$(CH_3)_2PF^+ + (CH_3)_2PF \longrightarrow (CH_3)_2HPF^+ + C_2H_5PF_2$$

Dabei kann sich als neutrales Produkt das Methylmethylenphoshin bzw. das Difluormethylmethylenphosphoran bilden, möglicherweise aber auch mehrere, kleinere Bruchstücke.

Das Molekularion abstrahiert ein Fluoratom und bildet das Dimethyldifluorphosphoniumion mit der Masse 99 und ein Dimethylphosphenradikal:

(5.3:8)

$$(CH_3)_2PF^{+\cdot} + (CH_3)_2PF \longrightarrow (CH_3)_2PF_2^+ + (CH_3)_2P^\cdot$$

Das protonierte Molekül reagiert zu verschiedenen Ionen weiter: In einer Reaktion mit vermutlich geringem Umsatz bildet es das Dimethylphospheniumion zurück.

(5.3:9)

$$(CH_3)_2HPF^+ + (CH_3)_2PF \longrightarrow (CH_3)_2P^+ + ((CH_3)_2PF,HF)$$

Unter Elimination eines Fluormoleküls kondensiert das protonierte Molekül mit neutralem Me_2PF zum Ion mit der Masse 123, das dem protonierten Molekül des Tetramethyldiphosphins entspricht:

(5.3:10)

$$(CH_3)_2HPF^+ + (CH_3)_2PF \longrightarrow (CH_3)_4HP_2^+ + F_2$$

Obwohl in der Literatur protonenverbrückte Spezies beschrieben wurden, ist die alternative Struktur eines protonenverbrückten Dimethylphosphindimeren unwahrscheinlich, so daß vom Vorliegen einer P-P-Bindung ausgegangen werden muß, allerdings ist die Anordnung der Liganden nicht eindeutig bestimmbar.

Eine weitere Reaktion des protonierten Moleküls ist die Bildung von Tetramethylfluordiphosphoniumionen der Masse 141 unter Fluorwasserstoffabspaltung:

(5.3:11)

$$(CH_3)_2HPF^+ + (CH_3)_2PF \longrightarrow (CH_3)_4P_2F^+ + HF$$

Auch das Ion mit der Masse 123 reagiert zu diesem Ion weiter:

(5.3:12)

$$(CH_3)_4HP_2^+ + (CH_3)_2PF \longrightarrow (CH_3)_4P_2F^+ + (CH_3)_2HP$$

Die beiden Ionen der Massen 123 und 141 reagieren unter Abspaltung von Fluor bzw. Fluorwasserstoff zu einem Hexamethyltriphosphoniumion weiter:

(5.3:13)

$$(CH_3)_4P_2F^+ + (CH_3)_2PF \longrightarrow (CH_3)_6P_3^+ + F_2$$

(5.3:14)

$$(CH_3)_4HP_2^+ + (CH_3)_2PF \longrightarrow (CH_3)_6P_3^+ + HF$$

Außerdem bildet das Ion der Masse 141 noch ein Pentamethylfluortriphosphoniumion unter Methylfluorideliminierung:

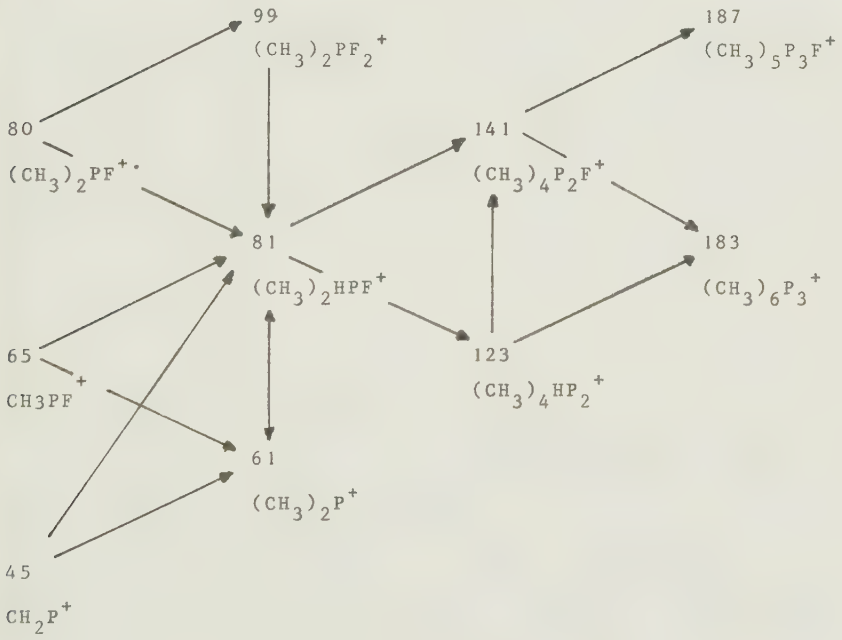
(5.3:15)

$$(CH_3)_4P_2F^+ + (CH_3)_2PF \longrightarrow (CH_3)_5P_3F^+ + CH_3F$$

Im Schema (5.3:16) sind die hier im Puls-ICR-Experiment nachgewieseneu Reaktionen und die zugehörigen Zusammensetzungsvorschläge

mit Massenzahl und Summenformel übersichtlich zusammengefaßt.

(5.3:16) Ionen-Molekülreaktionen in Me_2PF im Puls-ICR-Experiment



5.4 Kinetische Untersuchung der Fluoridtransferreaktion des CH_3PF^+-Ions in Me_2PF

Die Kinetik der Reaktion zwischen dem CH_3PF^+-Ion mit der Masse 65 und neutralem Dimethylfluorphosphin nach Gleichung (5.3:2) ist eingehender untersucht worden. Durch Fluoridtransfer bildet sich neutrales Methyldifluorphosphin und ein Dimethylphospheniumion. Dieses Ion reagiert reagiert unter anderem zum protonierten Molekül weiter. Die zeitliche Änderung der Signale von CH_3PF^+ und $(CH_3)_2P^+$ ist in der Abbildung X dargestellt. Legt man das folgende kinetische Modell zugrunde, so kann aus den Meßwerten durch nichtlineare Regressionsrechnung die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Fluoridtransferreaktion bestimmt werden:

(5.4:1)

$$CH_3PF^+ \xrightarrow{k_1} (CH_3)_2P^+ \xrightarrow{k_2} \text{Produktionen}$$

Die Reaktionen verlaufen aus den schon geschilderten Gründen nach pseudoerster Ordnung. Die Lösung der zugehörigen kinetischen Gleichungen des obigen Systems stellt einen Spezialfall des in (2.3.1:4) gelösten allgemeinen Falls dar und lautet:

(5.4:2)

$$I_{CH_3PF^+}(t) = A_0 \frac{(e^{k_1\tau}-1)(e^{k_1\mu}(k_1\mu-1)+1)}{k_1^3} e^{-k_1 t}$$

$$I_{(CH_3)_2P^+}(t) = \frac{A_0 k_1}{k_2-k_1}\left[\frac{(e^{k_1\tau}-1)(e^{k_1\mu}(k_1\mu-1)+1)}{k_1^3} e^{-k_1 t} - \frac{(e^{k_2\tau}-1)(e^{k_2\mu}(k_2\mu-1)+1)}{k_2^3} e^{-k_2 t}\right]$$

Dabei bedeutet I die Linienhöhe des jeweiligen Ionensignales, τ die Gitterpulslänge von 13 ms, μ die Nachweispulslänge von 12 ms und A_0 einen Skalierungsparameter. Mit Hilfe des in Anhang C angegebenen Computerprogramms für nichtlineare Regressionsrechnung wurde aus den Meßwerten unter Zugrundelegung des obigen kinetischen Modells der optimale Satz von Parametern bestimmt, der die Summe der quadratischen Abweichungen zwischen Messung und Prognose minimalisiert. Die gemessenen und prognostizierten Werte für die Linienhöhen zu verschiedenen Zeitpunkten sind in der Tabelle (5.4:3) zusammengestellt.

(5.4:3) Gemessene und prognostizierte Linienhöhe von CH_3PF^+ (A) und von $(CH_3)_2P^+$ (B) zu verschiedenen Zeiten t in willkürlichen Einheiten

t	A		B	
(ms)	gemessen	prognostiziert	gemessen	prognostiziert
33	50.1	53.8	67.1	65.5
43	32.2	30.5	67.4	66.2
53	20.2	17.2	56.7	58.2
63	11.4	9.8	46.4	47.7
73	6.5	5.5	37.8	37.5
83	4.6	3.1	29.9	28.7
93	1.6	1.8	21.4	21.6
103	1.3	1.0	15.3	16.0
113	0.65	0.57	12.2	11.8

Unter Verwendung des idealen Gasgesetzes erhält man bei einem Druck von 3.7×10^{-6} Torr und einer Zellentemperatur von 30° C für die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Fluoridtransferreaktion einen Wert von 4.8×10^{-10} cm^3/s. In der Abbildung X sind die Meßwerte durch durchgezogene Linien, die Linienhöhen, die aus (5.4:2) mit den durch Regressionsrechnung bestimmten Konstanten folgen, durch Punkte gekennzeichnet. Die Übereinstimmung zwischen Meßwerten und den prognostizierten Punkten ist gut.
Die Empfindlichkeit des hier verwendeten Verfahrens könnte durch sukzessive Vergrößerung der Anzahl berücksichtigter Punkte gesteigert werden, doch lohnt der damit verbundene Rechenaufwand sich hier nicht, da im vorliegenden Fall keine Eichung des Ionisationsvakuummeters mit einem Kapazitätsvakuummeter durchgeführt wurde. Der geschätzte Fehlerbereich des bestimmten k-Wertes beträgt deshalb 20% und ist hauptsächlich auf die Unsicherheit der Druckmessung zurückzuführen.

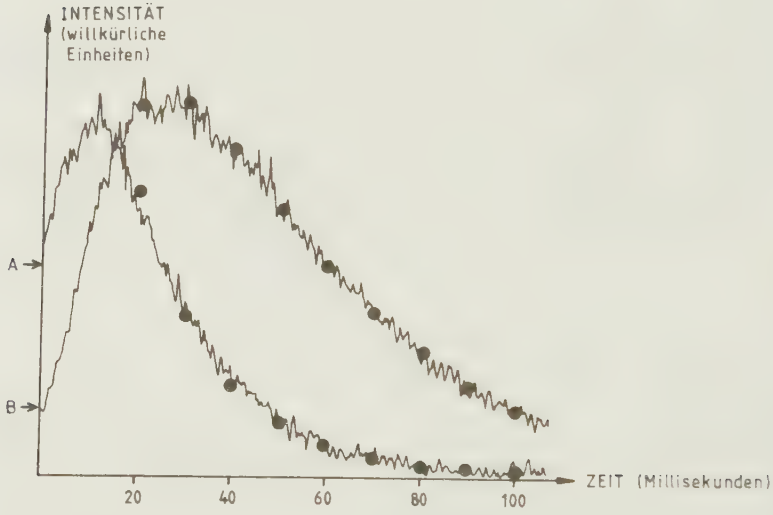


Abbildung X : Vergleich gemessener Konzentrations-Zeit-Kurven von CH_3PF^+- (A) und $(CH_3)_2P^+$-Ionen (B) (durchgezogene Linien) mit auf Grund des kinetischen Modells (5.4:1) berechneten Werten (Punkte)

5.5 Über das Verhalten der Ionen des Tetramethyldiphosphins im Puls-ICR-Experiment

Wie in Kapitel 5.1 schon erwähnt wurde, ist Tetramethyldiphosphin (Me_2P-PMe_2) das eine Reaktionsprodukt der Zersetzung des neutralen Me_2PF. Im Zusammenhang mit den untersuchten Reaktionen der Ionen des Me_2PF ist das Verhalten seiner Ionen im Puls-ICR-Experiment von Interesse. In Tabelle (5.5:1) wird die korrigierte relative Intensität des Puls-ICR-Massenspektrums des Tetramethyldiphosphins bei einem Druck von 4.9×10^{-6} Torr und einer Reaktionszeit von 23 (A) bzw. 180 ms (B) mit in der Literatur veröffentlichten Massenspektren (C,D,E) (117,119-120) verglichen. In manchen Fällen ist keine eindeutige Zuordnung von Summenformeln, die plausibel erscheinen,möglich, dann werden in (5.5:1) alternative Zusammensetzungen angegeben.

(5.5:1) ICR-Massenspektren des Tetramethyldiphosphins im Vergleich

m/e	vermutliche Zusammensetzung	relative Intensität A	B	C	D	E
27	$C_2H_3^+$				26	
28	$C_2H_4^+$				26	
29	$C_2H_5^+$				36	
44	CHP^+				33	98
45	CH_2P^+	133		107	215	417
46	CH_3P^+	133		137	120	1000
47	CH_4P^+	48		44	46	181
48	CH_5P^+			22	26	
56	C_2HP^+				16	37
57	$(CH)_2P^+$	182		127	132	190
58	$C_2H_3P^+$				32	56
59	$(CH_2)_2P^+$	180		220	219	488
60	$C_2H_5P^+$				10	28
61	$(CH_3)_2P^+$	329		268	372	630
62	$(CH_3)_2HP^+$	300		138	161	885
63	$(CH_3)_2H_2P^+$	236		39	55	
65	$H_3P_2^+$	238		27	16	
73	$C_3H_6P^+$			46	39	

Fortsetzung der Tabelle (5.5:1)

m/e	vermutliche Zusammensetzung	relative Intensität A	B	C	D	E
75	$(CH_3)_2CH_2P^+$/ CHP_2^+	164		121	110	122
76	$(CH_3)_3P^+$/ $CH_2P_2^+$	184		112	46	368
77	$(CH_3)_3HP^+$/ $CH_3P_2^+$	144		74	71	58
79	$CH_5P_2^+$	284		414	289	
80	$CH_6P_2^+$	300				
81	$CH_7P_2^+$	215		20		
91	$C_2H_5P_2^+$	121		75	48	
92	$(CH_3)_2P^+$			24	19	
93	$(CH_3)_2HP_2^+$	363		41	42	
94	$(CH_3)_2H_2P_2^+$				13	
97	$C_2H_{11}P_2^+/H_4P_3^+$	243				
107	$(CH_3)_3P_2^+$	777	42	971	1000	258
108	$(CH_3)_3HP_2^+$	126		26	46	
109	$(CH_3)_3H_2P_2^+$	68				
111	$CH_6P_3^+$	277				
112	$CH_7P_3^+$	332				
122	$(CH_3)_4P_2^+$	1000	56	1000	806	276
123	$(CH_3)_4HP_2^+$	431	425	88	25	
137	$(CH_3)_5P_2^+$	107	323			
139	$(CH_3)_3HP_3^+$	268	88			
153	$(CH_3)_4P_3^+$	119	74			
155	$(CH_3)_4H_2P_3^+$	133	58			
169	$(CH_3)_5HP_3^+$		78			
183	$(CH_3)_6P_3^+$	229	1000			
197	$C_7H_{20}P_3^+$		95			
214	$(CH_3)_6P_4^+$		103			

A:Puls-ICR-Spektrum, 23 ms Reaktionszeit, 4.9×10^{-6} Torr

B:wie A, 180 ms Reaktionszeit

C:Drift-ICR-Spektrum (117)

D:konventionelles Massenspektrum (119)

E:wie D (120)

Im Puls-ICR-Massenspektrum A besitzt das Signal des Molekularions des Tetramethyldiphosphins die größte Intensität. Durch den Verlust eines Methylradikales während des Ionisationsprozesses bildet sich als intensivstes Fragmention das Ion $(CH_3)_3P_2^+$ mit der Masse 107. Die Reaktionsmöglichkeiten und Fragmentierungen dieses Systems sind äußerst komplex, deshalb soll auf die Bildungsweisen der einzelnen Ionen nicht näher eingegangen werden. Die Übereinstimmung des Spektrums A mit dem Drift-ICR-Spektrum C und dem konventionellen Massenspektrum D ist befriedigend. Es wird in der Literatur diskutiert (117), ob Spektrum E nicht von einer äquimolaren Mischung von Tetramethyldiphosphin und von Dimethylphosphin stammen könnte. Auch im vorliegenden Fall ist möglich, daß zumindestens Anteile der Intensität bei den Massenzahlen 59,61,62,63,75,93,109,123 und 139 von Dimethylphosphinverunreinigungen verursacht werden. Das Spektrum des Dimethylphosphin ist in der Literatur beschrieben (112). Es ist anzunehmen, daß Tetramethyldiphosphin an Metallteilen im Einlaßsystem bzw. im Vakuumgehäuse und an heißen Zellenelementen in Dimethylphosphin zersetzt wird.

Im Spektrum B setzen sich Tendenzen, die aus Druckkurven des Drift-ICR-Experiments (117) abzusehen sind, fort. In Druckkurven der fünf intensivsten Ionen trug das Ion $CH_5P_2^+$ mit der Masse 79 3%, das Ion $(CH_3)_3P_2^+$ mit der Masse 107 16%, das Molekularion 9%, das protonierte Molekül 17% und das Produktion $(CH_3)_6P_3^+$ mit der Masse 183 28% zur Gesamtionisation bei. Die Ionen mit den Massen 123 und 183 zeigen dabei eine zunehmende Bildungstendenz bei Drucksteigerung, die anderen nicht. Vergleicht man diesen Befund mit dem Spektrum B bei 180 ms Reaktionszeit, so fällt auf, daß das Ion mit der Masse 107 auf 2% und das Molekularion auf 3% zurückgefallen sind. Dieses Verhalten deutet daraufhin, daß diese beiden Ionen weiterreagieren. Das protonierte Molekül wächst auf 20% und das Hexamethyltriphosphoniumion auf 46% an. Die anderen erwähnten Ionen sind nicht mehr nachzuweisen. Außerdem lassen sich noch eine Reihe weiterer, weniger intensiver Produktionen nachweisen, so zum Beispiel Ionen mit den Massen 197 und 214, die bisher in der Ionenchemie des Tetramethyldiphosphins nicht beobachtet wurden. Vermutlich handelt es sich im ersten Fall um ein $C_7H_{20}P_3^+$-Ion, das mit dem von Beauchamp (112)

im Falle des Trimethylphosphins beobachteten Ions der Masse 197 identisch sein könnte. Auf der anderen Seite erscheint die von Beauchamp vorgeschlagene Struktur im vorliegenden Fall unrealistisch zu sein,da von Anfang an eine P-P-Bindung im Molekül vorliegt. Deshalb ist das hier reagierende Ion der Masse 107 eher als Me_2P-P^+-Me denn als $Me_3P{=}P^+$ aufzufassen.
Das Ion $(CH_3)_6P_4^+$ mit der Masse 214 entsteht wahrscheinlich durch Kondensationsreaktionen unter Verlust von Methylradikalen von den Ionen mit den Massen 107 und 122 ausgehend. Damit ist ein erster Vertreter der Tetraphosphoniumionen in der Ionenchemie des Tetramethyldiphosphins wahrscheinlich gemacht worden.
Die Details dieser Reaktionen sind nicht näher untersucht worden. Insgesamt kann festgestellt werden, daß die beiden Hauptreaktionsweisen, Bildung des protonierten Moleküls und Kondensation unter Knüpfung neuer P-P-Bindungen, die Ionenchemie noch ausgeprägter dominieren als aus Drift-ICR-Experimenten abzusehen war. Weiterhin auffällig ist die für Puls-ICR-Experimente mit phosphororganischen Verbindungen typische verstärkte Bildung von pronierten Spezies. Viele der nachgewiesenen Ionen besitzen Phosphoniumionencharakter. Deren besondere Stabilität macht sie zu den bevorzugten Reaktionsprodukten bei längeren Reaktionszeiten. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei einfachen Phosphinen nur mit P-H- und P-Methyl-Bindungen ist das protonierte Molekül im Falle des hier untersuchten Tetramethyldiphosphins auch schon unter den Bedingungen des Drift-ICR-Experiments reaktiv.
Die Struktur des nachgewiesenen Hexamethyltriphosphoniumions ist aus ICR-Messungen nicht zweifelsfrei ableitbar, da Triphosphine in der flüssigen Phase nur terminal quaternisierbar sind (117,125), sollte man ein Produktion mit einer umgelagerten Struktur erwarten. Die Bildung eines solchen Produktes kann über ein Ion mit der Ladung am zentralen Phosphoratom, das sich dann umlagert in das endständig geladene , möglicherweise stabilere Ion, oder in einem einstufigen, komplexen Vorgang geschehen.
Man muß allerdings mit der Generalisation der Ergebnisse aus der Chemie in der flüssigen Phase kritisch umgehen, denn das Fehlen von Solvatationseffekten in der Gasphase kann die Anwendbarkeit verhindern.
Zusammenfassend kann gesagt werden, die Haupteigenschaften der

im Puls-ICR-Experiment in Tetramethyldiphosphin nachgewiesenen Ionen sind die Neigung zur Bildung von protonierten Spezies und zur Kondensation unter Knüpfung von neuen P-P-Bindungen. Durch die Anwendung der Puls-ICR-Technik konnte der Bereich der untersuchten Reaktionszeit auf rund 200 ms ausgedehnt werden, dabei wurde auch zum ersten Mal ein Tetraphosphoniumion in der Ionenchemie des Tetramethyldiphosphins wahrscheinlich gemacht.

5.6 Über das Verhalten der Ionen des Dimethyltrifluorphosphorans (Me_2PF_3) im Puls-ICR-Experiment

Auch das Verhalten der positiven Ionen des Dimethyltrifluorphosphorans (Me_2PF_3), des anderen Zersetzungsprodukts nach (5.1:1), im Puls-ICR-Experiment wurde untersucht. In der Tabelle (5.6:1) sind die korrigierten relativen Intensitäten der Puls-ICR-Massenspektren des Me_2PF_3 bei einem Druck von 2×10^{-6} Torr und Reaktionszeiten von von 21 (A),32 (B), 80 (C), 120 (D) und 200 ms (E),die des Drift-ICR-Spektrums bei einem Druck von 7×10^{-6} Torr (F) und die zweier konventionellen Massenspektren (118,121) gegenübergestellt. Existiert zu einer Massenzahl mehr als eine plausible Ionensummenformel,so werden beide alternativ genannt.

(5.6:1) ICR-Massenspektren des Me_2PF_3 im Vergleich

m/e	vermutliche Zusammensetzung	relative Intensität A	B	C	D	E	F	G	H
15	CH_3^+							84	180
26	$C_2H_2^+$								10
27	$C_2H_3^+$								31
29	$C_2H_5^+$						39		34
41	$C_3H_5^+$								1
43	$C_3H_7^+/CP^+$								4
44	$C_3H_8^+/CHP^+$								17
45	CH_2P^+							19	
50	PF^+							25	19
51	HPF^+							21	13
62	$(CH_3)_2HP^+$		134		78				

Fortsetzung von Tabelle (5.6:1)

m/e	vermutliche Zusammensetzung	relative Intensität A	B	C	D	E	F	G	H
63	$(CH_3)_2H_2P^+$/ $CHPF^+$		51		414	395			
64	CH_2PF^+							28	
65	CH_3PF^+		76				22	74	
69	PF_2^+	55	62	15			56	292	193
75	$C_3H_8P^+$				22	35			
76	$C_3H_9P^+$				22	41			
79	$C_2H_5PF^+$	44		21			37		
81	$(CH_3)_2HPF^+$		73		110	196	8		
83	$CH_2PF_2^+$						12	36	
84	$CH_3PF_2^+$						9		
88	PF_3^+								88
93	$C_3H_7PF^+$		25		49	125			
95	$C_3H_9PF^+$		26		46	77			
98	$C_2H_5PF_2^+$	296	238	406	232	244	87	108	
99	$(CH_3)_2PF_2^+$	882	837	1000	1000	1000	718	308	421
102	$CH_2PF_3^+$							29	
103	$CH_3PF_3^+$	1000	1000	409	229	104	1000	1000	1000
109	$C_3H_{11}P_2^+$				37	51			
112	$C_2PF_3^+$							10	
114	$C_2H_2PF_3^+$							5	
116	$C_2H_4PF_3^+$							5	
117	$C_2H_5PF_3^+$							10	1
118	$(CH_3)_2PF_3^+$							Spur	
123	$C_4H_{13}P_2^+$				36	91			

A:Puls-ICR-SPektrum, 21 ms Reaktionszedt, 2×10^{-6} Torr

B:wie A, aber 32 ms Reaktionszeit

C:wie A, aber 80 ms Reaktionszeit

D:wie A, aber 120 ms Reaktionszeit

E:wie A, aber 200 ms Reaktionszeit

F:Drift-ICR-Spektrum, 7×10^{-6} Torr

G (118) und H (121):konventionelle Massenspektren

Das Molekularion mit der Masse 118 wird in den beiden durchgeführten ICR-Experimenten unterschiedlicher Art nicht beobachtet. Zwischen den einzelnen hier gegenübergestellten Experimenten bestehen beträchtliche Differenzen über Identität als auch Intensität der mittelhäufigen und besonders der seltenen Fragmentionen. Dies legt den Schluß nahe, daß in voraussichtlich allen obigen Messungen unterschiedliche Verunreinigungen bzw. Zersetzungsprodukte Signale verursacht haben können. Soweit es sich um mit wachsender Reaktionszeit zunehmende Intensitäten im Puls-ICR-Experiment handelt, kann man Ladungsübertragungs- bzw. Protonierungsreaktionen, die wie schon erwähnt in der Einregionzelle leicht ablaufen können, als Erklärung heranziehen.
Diese chemische Ionisation von winzigsten Phosphinspuren ist im Falle der Bildung des Ions mit der Masse 123 vermutlich verantwortlich zu machen, da ansonsten eine solche Reaktion kaum verstanden werden kann. Gerade bei einer gewissen Reaktionsträgheit, wie sie das Me_2PF_3 zeigt, sind solche Reaktionen, da sie praktisch ohne Konkurrenz ablaufen, nicht vermeidbar. Auf diese Problematik soll aber nicht näher eingegangen werden, da die wenig intensiven Ionen nur eine untergeordnete Rolle spielen.
Übereinstimmung besteht über den Befund, daß bei kurzer Reaktionsdauer das Ion mit der Masse 103 das intensivste Fragmention ist. Es entsteht durch den Verlust eines Methylradikals während des Ionisationsprozesses und besitzt die Struktur $CH_3PF_3^+$.
Ein zweites, weniger intensives Fragmention entsteht durch Verlust eines Fluoratoms. Es besitzt die Masse 99 und die Struktur $(CH_3)_2PF_2^+$. Es bildet sich außerdem als Produktion in der Fluoridtransferreaktion (5.6:2).

(5.6:2)

$$CH_3PF_3^+ + (CH_3)_2PF_3 \longrightarrow CH_3PF_4 + (CH_3)_2PF_2^+$$

Als neutrales Produkt bildet sich in dieser Reaktion das bekannte Methyltetrafluorphosphoran (122). Anscheinend wirkt die Verminderung der Anzahl elektronenanziehender Fluorliganden am positiven Phosphorzentrum stabilisierend, so daß sich das Fluor in den neutralen Produkten der Fluoridtransferreaktion anzureichern bestrebt ist.
Eine grobe Analyse der Intensitätsverhältnisse von $CH_3PF_3^+$- und $(CH_3)_2PF_2^+$-Ionen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit liefert

als Schätzung für die Geschwindigkeitskonstante der Fluoridtransferreaktion (5.6:2) den Wert $k = 2._1 \times 10^{-10}$ cm^3/s. Die geschätzte Unsicherheit dieses Wertes beträgt 50%, da in diesem Fall die früher allgemein übliche, nur abschätzende Auswertung der Zeitabhängigkeit der Intensität nur eines in die Bildungsreaktion verwickelten Ions die durch Druckmeßfehler sowieso unsichere Berechnung zusätzlich belastet.
Der hier bestimmte Wert ist rund zweimal kleiner als die entsprechende Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von CH_3PF^+ mit $(CH_3)_2PF$ in Kapitel 5.4. Wahrscheinlich ist dies darauf zurückzuführen, daß Phosphoniumionen wie $CH_3PF_3^+$ durch ihre vier Liganden besser abgesättigt werden und deshalb auch insgesamt stabiler sind als Phospheniumionen wie CH_3PF^+ mit ihren zwei Liganden. Mit diesem Hintergrund ist die relative Größe der hier bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sogar etwas überraschend, denn mit Hilfe der Drift-ICR-Methode war es hier nicht möglich, das Ablaufen der Reaktion (5.6:2) nachzuweisen.

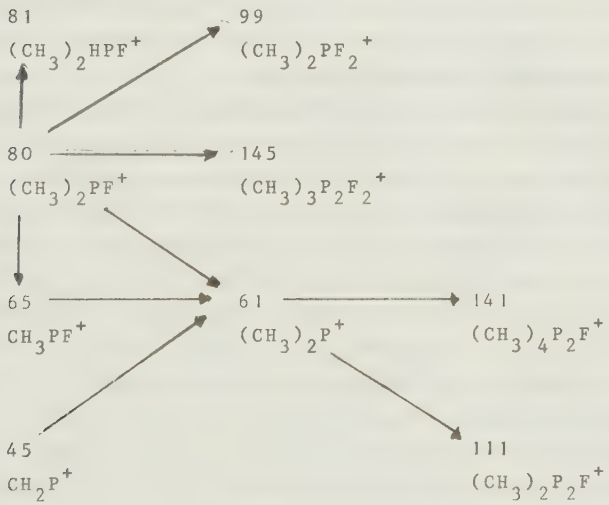
Zusammenfassend kann man feststellen, daß im Puls-ICR-Experiment Dimethyltrifluorphosphoran recht wenig interessante Ionenchemie liefert, weil durch den hohen Fluoranteil der Ionen und der Neutralverbindung keine Kondensationsreaktionen nachweisbar waren. Die einzige Ionen-Molekülreaktion von Interesse ist die Fluoridtransferreaktion (5.6:2), deren Geschwindigkeitskonstante abgeschätzt werden konnte.

5.7 Diskussion

Es ist interessant, die hier mit Hilfe der Puls-ICR-Massenspektrometrie aufgefundene Ionenchemie von Me_2PF, aber auch von $Me_2P\text{-}PMe_2$ und Me_2PF_3, mit dem Verhalten der Ionen im Drift-ICR-Experiment zu vergleichen. In Tabelle (5.7:1) sind die wichtigsten Reaktionskanäle, die mit der Drift-ICR-Methode (114) in Me_2PF nachgewiesen werden konnten, analog zu (5.3:16) zu Vergleichszwekken zusammengefaßt.

(5.7:1)

Reaktionen der Ionen des Me_2PF im Drift-ICR-Experiment



Im Drift-ICR-Experiment nehmen die Ionen der Massen 61 und 80 eine zentrale Stellung ein. Auf der anderen Seite kommen diese im Puls-ICR-Spektrum nach 100 ms Reaktionszeit nicht mehr vor. Die Ionen mit den Massen 145 und 111 spielen im Spektrum (5.2:2), mit dem hier verglichen werden soll, keine Rolle. Ein weiterer Unterschied besteht in dem experimentellen Befund, daß die Bildung des Ions mit der Masse 141 im Puls-ICR-Experiment vom protonierten Molekül ausgeht, im Drift-ICR-Experiment hingegen

bildet sich dieses Ion vom Dimethylphospheniumion aus durch Kondensation.

Diese Unterschiede in Verhalten und Identität der nachweisbaren Ionen in Puls- und Drift-ICR-Experimenten sollen im folgenden kurz mit Hilfe der unterschiedlichen Zeitskalen dieser Experimente erklärt werden.

In der Driftzelle fliegen die erzeugten Primärionen innerhalb weniger Millisekunden durch die Zelle hindurch und müssen in dieser Zeitspanne Produktionen bilden bzw. nachgewiesen werden können. Die Bildung von Produktionen in nachweisbaren Mengen wird durch die Erhöhung des Druckes der neutralen Verbindung ausgelöst. Dadurch wächst die Wahrscheinlichkeit eines reaktiven Ionen-Molekülstoßes und damit auch die Ausbeute an Produktionen. Außerdem entstehen bei konstanter Filamentstromstärke mehr Primärionen, da auch die Ionenausbeute beim Anwachsen des Drukkes der neutralen Verbindung zunimmt.

Die Möglichkeit, daß Ionen bis zum Moment ihres Nachweises Überschußenergie über die thermische Energie hinaus besitzen, ist in der Drift-ICR-Spektrometrie eher gegeben, da hier weniger Stöße stattfinden, die eine solche abführen könnten. Manche schnelle oder ein angeregtes bzw. energiereiches Eduktion verlangende Reaktion ist nur in der Driftzelle beobachtet worden (53). Andererseits ist die Fluoridtransferreaktion (5.6:2) in Me_2PF_3 nur mit der Puls-ICR-Methode nachzuweisen. Dies deutet auf eine langsame Reaktion hin, doch der hier bestimmte Wert der Geschwindigkeitskonstanten entspricht dieser Erwartung nicht,möglicherweise spielen metastabile Ionen eine Rolle bei diesem Phänomen.

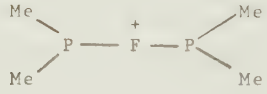
In der Einregionzelle im Puls-ICR-Experiment wird die Bildung von Produktionen durch lange Aufenthaltsdauer erreicht. Die Produktionen unter den verschiedenen Meßbedingungen müssen nicht identisch sein. Vielmehr kann man die Produktionbildung in der Driftzelle als quasi kinetisch kontrolliert auffassen, da hier nur Ionen nachgewiesen werden können, deren Bildung nur wenige Millisekunden beansprucht hat. In der Einregionzelle sollten sich durch die zahlreichen Ion-Molekülstöße die stabilsten Ionenstrukturen ausbilden können. Außerdem stellen sich häufig durch das Nebeneinander von Hin- und Pseudorückreaktionen Quasigleichgewichte (53) ein. Es liegt nahe, ein solches Reaktionsgeschehen als quasi thermodynamisch kontrolliert zu bezeichnen.

Ein vertieftes Verständnis der energetischen Verhältnisse der Ionen in einer ICR-Zelle ist bisher an der schon erwähnten Komplexität der zugrunde liegenden Phänomene gescheitert, so daß vielen Überlegungen dieser Art nur approximative Gültigkeit zukommt. Eine weitere Erschwernis liegt darin, daß Ionenstrukturen nicht direkt, sondern nur durch Argumentation auf chemischer Ebene dem ICR-Experiment entnommen werden können.
Um auf das Geschehen in Me_2PF zurückzukommen, bleibt anzumerken, daß die Protonierung des Moleküls die schnellste Reaktion in diesem System ist. Die ganze weitere Reaktionsweise wird dann von den Eigenschaften des protonierten Moleküls unter Puls-ICR-Bedingungen dominiert. Unter Drift-ICR-Bedingungen ist es nicht reaktiv, aber unter Puls-ICR-Bedingungen bildet es mehrere Produktionen.
Besonders auffällig ist die Vorherrschaft der Phosphoniumionen in der Ionenchemie aller hier untersuchter phosphororganischer Verbindungen unter Puls-ICR-Bedingungen. Diese weist auf eine besondere Stabilität des tetrakoordinierten Phosphors hin. Die Reaktionsfähigkeit hängt aber auch entscheidend vom neutralen Reaktionspartner ab. Als Beispiel soll das $Me_2PF_2^+$-Ion dienen: In Me_2PF_3 ist es das Endprodukt einer Ionen-Molekülreaktion. Zumindestens kann ein weiteres Ablaufen von Fluoridtransferreaktionen zwischen $Me_2PF_2^+$ und Me_2PF_3 durch Doppelresonanzexperimente nicht nachgewiesen werden, da dieser Ligandentausch symmetrisch in Edukten und Produkten ist. Für die, analog zu (2.3.1:1) mögliche Analyse der Linienform der Resonanzsignale, um diese Fragestellung zu beantworten, ist die Qualität der hier verwendeten Meßanordnung bei weitem nicht ausreichend. Eine Protonenübertragung vom $Me_2PF_2^+$ auf Me_2PF_3 wurde nicht beobachtet. Sie erscheint auf Grund der Koordinationszahl nicht möglich zu sein. Die Bereitschaft zu Kondensationsreaktionen unter Bildung von Diphosphoniumionen ist durch die Anwesenheit von zwei elektronegativen Fluorliganden in diesem Ion nicht beobachtbar.
Das beobachtete Auftreten der Fluoridtransferreaktion beruht auf der Tendenz, die Anzahl der elektronegativen Fluorliganden am positiven Phosphorzentrum zu erniedrigen. Zwei Lewissäuren, nämlich $MePF_3^+$ und $Me_2PF_2^+$, konkurrieren um die Base F^-. Dabei setzt sich das Ion mit der größeren Fluoridaffinität durch.

Bei Me_2PF als neutralem Reaktionspartner liegen etwas andere Verhältnisse vor. Hier ist die Protonenübertragung möglich und auch nachweisbar. Eine Kondensation des $Me_2PF_2^+$-Ions zu Diphoshoniumionen konnte auch in diesem Fall nicht nachgewiesen werden. Die Bestrebung, Fluor vom ionischen Zentrum durch Ionen-Molekülreaktionen zu entfernen, zeigt sich z.B. in den Bildungsreaktionen des Ions mit der Masse 123 (5.3:10) aus dem protonierten Molekül und des Ions mit der Masse 183 nach Gleichung (5.3:13).
Um die hier nachgewiesenen Ionen-Molekülreaktionen zu verstehen, erscheint es sinnvoll, die möglichen bzw. wahrscheinlichen Strukturen der aufgefundenen Ionen zu diskutieren. Es ist allerdings auf der Grundlage von ICR-Messungen alleine nicht möglich, zweifelsfreie Strukturzuordnungen zu treffen. Doch kann eine solche spekulierende Betrachtungsweise die Konsistenz der zugrunde gelegten Vorstellungen prüfen und so zu Einsichten verhelfen.
Auf mögliche Strukturen und Entstehungsmechanismen der drei intensivsten Produktionen in den Reaktionen in Me_2PF soll im folgenden etwas näher eingegangen werden. Für das Ion mit der Masse 123, $C_4H_{13}P_2^+$ kommt zwanglos nur eine (Dimethylphosphino-)-dimethylphosphoniumstruktur in Frage. Ein Vergleich mit dem Verhalten des protonierten Moleküls des ebenfalls untersuchten Tetramethyldiphosphins stützt diese Vermutung.
Im Fall des Ions mit der Masse 141, $C_4H_{12}P_2F^+$ ist eine Phosphoniumstruktur (5.7:2) oder eine Fluoroniumstruktur (5.7:3) möglich.

(5.7:2)

(5.7:3)

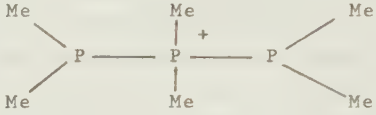


Das Me_2PF-Molekül besitzt zwei basische Zentren, einerseits das freie Elektronenpaar am Phosphor, andererseits die freien Elektronenpaare am Fluorliganden. Eine Abschätzung der relativen Basizität dieser Stellen sollte für das Verständniss der Reaktionsmöglichkeiten, die zur Bildung des obigen Ions führen, hilfreich sein. Sie kann durch eine Korrelation von Basizität von Stellen eines Moleküls mit Ionisationsenergien von Bindungen

gewonnen werden. Zwar wurde bislang keine vollständig zugeordnete Analyse der Photoelektronenspektren des Me_2PF (123) durchgeführt,doch die wesentlichen Merkmale können qualitativ durch Interpolation zwischen den Ergebnissen für PF_3 und Me_3P (124) gewonnen werden. Danach sollte das Elektronenpaar am Phosphor der gemessenen Ionisationsenergie von 9.35 eV zuzuordnen sein und damit die basischste Stelle im Me_2PF-Molekül darstellen. Dieser Wert stimmt mit Auftrittspotentialmessungen für das Molekularion befriedigend gut überein, so daß die Energieskala der hier verwendeten Elektronenquelle keine Verschiebungen gegen äußere Standards aufweisen sollte. Die Elektronenpaaren am Fluor entsprechen vermutlich den Signalen im Bereich 13-17 eV. Bei einer Ionen-Molekülreaktion eines Ions mit einem Me_2PF-Molekül ist somit mit dem nukleophilen Angriff des Elektronenpaares am Phosphor auf die positive Ladung des Ions zu rechnen, trotzdem legt das Auftreten von Fluoridtransferreaktionen sowohl in Me_2PF als auch in Me_2PF_3 den Angriff eines elektronenreichen Fluorliganden am Phosphenium- bzw. Phosphoniumzentrum nahe. Insgesamt kommt diesem Reaktionskanal für die hier gefundenen Umsetzungen, die der Zersetzungsreaktion des neutralen Me_2PF in der flüssigen Phase entsprechen, keine große Bedeutung zu.
Für die Struktur des Ions mit der Masse 141 legen diese Überlegungen das Vorliegen von (5.7:2) nahe, da hier die größere Stabilität zu erwarten ist. Für das im Drift-ICR-Experiment (114) auf andere Art gebildete Ion der Masse 141 wurde Struktur (5.7:3) vorgeschlagen, um die Bildung von Kondensationsproduktionen und die Fluoridtransferreaktionen unter einem gemeinsamen mechanistischen Aspekt betrachten zu können. Die Umlagerung, die inter- oder intramolekular möglich wäre, eines möglicherweise zuerst gebildeten Ions der Struktur (5.7:3) in (5.7:2) ist hier Puls-ICR-spektrometrisch nicht beobachtet worden. Aufgrund der obigen Ausführungen über das Auftreten der stabilsten Isomeren der Ionenstrukturen im Puls-ICR-Experiment ist es naheliegend, das Vorliegen in Struktur (5.7:2) für wahrscheinlicher zu halten,zumal keine große Aktivierungsbarriere für die hypothetische Umlagerungsreaktion zu erwarten ist.

Für das Hexamethyltriphosphoniumion $C_6H_{18}P_3^+$ mit der Masse 183 muß man die Strukturen (5.7:4) und (5.7:5) in Betracht ziehen.

(5.7:4)

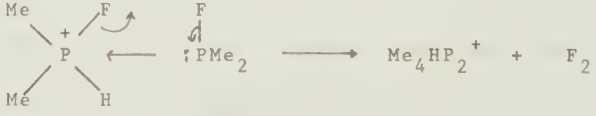


(5.7:5)

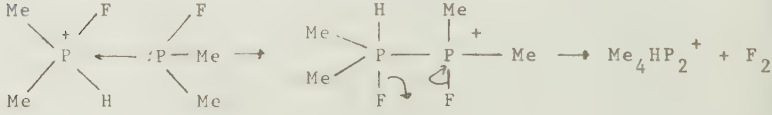
Im Falle des Tetramethyldiphosphins wurde für ein sich gleichfalls bildendes Hexamethyltriphosphoniumion (117) das Auftreten einer Umlagerung postuliert, um dem experimentellen Befund, daß Triphosphine in flüssiger, neutraler Phase nur an terminalen Phosphorzentren quaternisierbar sind (125), Rechnung zu tragen.Diese Art der Argumentation besitzt auch im hier vorliegenden Fall eine gewisse Berechtigung. Auf die Problematik der Übertragung von Befunden der Chemie in flüssiger Phase auf die Gasphasenionenchemie sei nochmals hingewiesen. Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß die Strukturen der nachgewiesenen Ionen nicht zweifelsfrei geklärt werden konnten, allerdings wurden plausibel erscheinende Strukturvorschläge gemacht.

Für den Entstehungsmechanismus der diskutierten Ionen gibt es jeweils die Möglichkeit eines konzertierten Vierzentrenmechanismusses (5.7:6) oder eines Additions-Eliminationsmechanismusses (5.7:7), die für die Bildung des $C_4H_{13}P_2^+$-Ions beispielhaft dargestellt werden.

(5.7:6)



(5.7:7)



Im Fall des Mechanismus (5.7:7) würde die Elimination von HF vom Phosphoranzentrum zu einem Ion mit der Masse 141 führen, eine solche Reaktionssequenz wurde beobachtet. Allerdings ist diese Bildungsreaktion auch nach (5.7:6) möglich, so daß nicht geklärt werden konnte,wie die hier untersuchten Ionen-Molekülreaktionen im einzelnen ablaufen. Beim Additions-Eliminationsmechanismus (5.7:7) sollte bei einer ausreichend langen Lebensdauer des Additionskomplexes ein Einfach- oder Doppelresonanzsignal von diesem empfangbar sein. In den vorliegenden Fällen war dies nicht möglich, so daß die Entscheidung zwischen einem konzertierten Reaktionsmechanismus und einem kurzlebigen Additionskomplex offen bleiben muß.
Die Reaktionen des Me_2PF in der flüssigen Phase, die in (5.1:2) beschrieben worden sind, lassen folgende charakteristische Merkmale erkennen: Einige verlaufen unter Valenzaufweitung zum fünffach koordinierten Phosphor ab. Das ionenchemische Analogon liegt im Auftreten von Phoshoniumionen mit vierfacher Koordination, da fünffach koordinierte Phosphorionen nicht nur unter den Bedingungen des Puls-ICR-Experiments nicht stabil sind. Dies sieht man gut an den hier durchgeführten Messungen mit Me_2PF_3, doch auch mit anderen massenspektrometrischen Methoden waren höchstens Spuren solcher Spezies nachweisbar. Außerdem kommt es in der flüssigen Phase bei Kondensationsreaktionen zur Ausbildung von neuen P-P-Bindungen, dabei nimmt die Anzahl der P-F-Bindungen ab. Bei Spaltung einer P-P-Bindung unter Neuknüpfung einer P-F-Bindung tritt der Fluorligand an dasjenige Phosphoratom, an dem schon die größere Anzahl von Fluorliganden gebunden ist. Zur erstgenannten Reaktionsweise wurden analoge ionenchemische Abläufe nachgewiesen, so z.B. die Reaktion (5.3:11) in der eine P-F-Bindung im Ion gelöst und eine P-P-Bindung geknüpft wird. Die Spaltung einer P-P-Bindung in einem Ion während einer Ionen-Molekülreaktion ist in den durchgeführten Puls-ICR-Experimenten nicht beobachtet worden. Die Bestrebung, Fluorliganden an einem Zentrum anzuhäufen, führt zu den schon ausführlich geschilderten Fluoridtransferreaktionen. Es wurden zwei Geschwindigkeitskonstanten für diese Reaktionsweise bestimmt, es zeigt sich, daß die Reaktion langsamer abläuft, wenn das Eduktion oder der neutrale Reaktionspartner stärker abgesättigt ist. Daß es im Vergleich zum Drift-ICR-Experiment zu einer verstärkten Bildung von Kondensationsprodukten mit

neuen P-P-Bindungen kommt, ist nicht allzu überraschend. Dieses Phänomen trat auch bei der Untersuchung von Schwefelverbindungen auf, wo es zur Bildung von Tetrasulfoniumionen kam (53). Das hier nachgewiesene, fast vollständige Verschwinden des Fluors aus den ionischen Reaktionsprodukten zeigt einen bisher nicht bekannten Aspekt der Reaktivität von organischen Phosphor-Fluor-Verbindungen auf. Die Ionenchemie des Me_2PF im Puls-ICR-Experiment zeigt deutliche Analogien zum Verhalten der neutralen Verbindung in der flüssigen Phase.

6. ZUSAMMENFASSUNG

In Kapitel 2.3.1 der vorliegenden Arbeit wurde die Zeitabhängigkeit der Linienhöhe im Puls-ICR-Experiment für ein repräsentatives kinetisches System von Ionen-Molekülreaktionen unter konsequenter Berücksichtigung des gepulsten Betriebs berechnet. Um aus Messungen der Zeitabhängigkeit der relativen Ionenmengen Geschwindigkeitskonstanten der ablaufenden Ionen-Molekülreaktionen zu bestimmen, wurde ein Programm für nichtlineare Regressionsrechnung entwickelt . Die Kombination der abgeleiteten Zeitabhängigkeit der Linienhöhe mit der Möglichkeit, nichtlineare Regressionsrechnungen durchzuführen, wurde verwendet, um die Reaktionen negativer Ionen in Distickstoffmonoxid und des CH_3PF^+-Ions in Dimethylfluorphosphin kinetisch zu untersuchen und Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen.
In Kapitel 3 wird eine theoretische Beschreibung des Speichervermögens der auch in der vorliegenden Arbeit verwendeten quaderförmigen Einregionzelle im Puls-ICR-Experiment für nichtreaktive Ionen entwickelt. Es wird die Abhängigkeit der mittleren Verweilzeit von experimentellen Parametern in Übereinstimmung mit experimentellen Erfahrungen und Messungen erhalten. Diese Theorie gibt Einblick in die Physik des Ionenverlusts, die bisher noch nicht beschrieben wurde.
Die in Kapitel 2.3 entwickelten Hilfsmittel werden in Kapitel 4 verwendet, um mit Hilfe der Puls-ICR-Massenspektrometrie die Ionen-Molekülreaktionen negativer Ionen in Distickstoffmonoxid zu untersuchen und Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen.
Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Ionenchemie des Dimethylfluorphosphins im Puls-ICR-Experiment. Durch Vergleich mit dem Verhalten der Zersetzungsprodukte Tetramethyldiphosphin und Dimethyltrifluorphosphoran im Puls-ICR-Experiment konnte ein neuer Aspekt der Reaktivität organischer Phosphor-Fluor-Verbindungen in ionenchemischen Untersuchungen in der Gasphase aufgefunden werden. In Analogie zu Reaktionen der neutralen Verbindung in der flüssigen Phase wird das fast völlige Verschwinden des Fluors aus den bei Reaktionszeiten von rund 200 ms beobachteten Ionen gefunden.

7. ANHANG

Anhang A: BASIC-Programm für kriechende Zufallssuche mit normalverteilten Zufallsvektoren zur Auswertung von (4.3:3).

```
50 OPEN1,4:OPEN2,4,1:OPEN3,4,2
55 PRINT#3,"99  99.99  99.99"
100 DIM O(8),NO(8),T(8),X(8),Y(8)
105 REM DATA153.6667,136.5,102.3333,89,61.3333,45.6667,32.3333,23
106 DATA24.5667,21.84 16.8733,14.40,9.3133,7.30,5.1733 1.68
108 DATA8.40,4.30 6.3,7.4,3.5,12.95 15.1 18.1
110 REM DATA11.3333,14.3333,21,24.6667 31.6667 41.1667,53.6667,63.6667
115 DATA8,9,10,11,12,14,16,18
120 FORI=1TO8 READO(I):NEXT:FORI=1TO8 READNO(I) NEXT FORI=1TO8:READT(I):NE
126 FORI=1TO8
127 PRINTT(I);O(I),NO(I):NEXT
128 INPUTS1,K1,K2,K3,A0
129 T8=4
130 REM K1=.20 K2=0.15:A0=2 K0=0.030
131 J1=K1 J2=K2 A0=A0 J3=K3
145 NW=0:S0=1E30
146 N=N+1 Z1=RND(TI) Z2=RND(TI*Z1) Z2=SQR(-2*LOG(Z1))*COS(2*π*Z2)*S1
147 Y1=ABS(J1+ZZ)
148 Z1=RND(TI):Z2=RND(TI*Z1):Z2=SQR(-2*LOG(Z1))*COS(2*π*Z2)*S1
149 K2=ABS(J2+ZZ)
150 Z1=RND(TI):Z2=RND(TI*Z1):Z2=SQR(-2*LOG(Z1))*COS(2*π*Z2)*S1
151 K3=ABS(J3+ZZ)
154 Z1=RND(TI) Z2=RND(TI*Z1) Z2=SQR(-2*LOG(Z1))*COS(2*π*Z2)*S1*10
155 A0=ABS(A0+ZZ)
156 S=0 I1=0 S2=0 FI=1-K2 VJ=1-K1 VL=0-J1 T=1*T8 S=S*T8 W=S*T8
157 F1=EXP(F) G1=EXP(G) H1=EXP(H) F2=(F1-1)*(F1*(F-1)+1) F1=F2/(F1*3
158 F4=F2*K2/(K1*K1*2):G4=(G1-1)*(G1*(G-1)+1)*K1/(K2*2*I*L)
159 H4=(H1-1)*(H1*(H-1)+1)*H1*K2/(K2*3*L*K1)
160 FORI=1TO8:S1=O(I)*(1-T I)*K1:S2=S2+(O(I)-NO(I))^2*(I)*K1
177 I=A0+J3*E1
165 FI=A0+(F4*E1+G4*E2-H4*E3)
166 PRINTTAB(I);O(I);NO(I);W(I)
172 S1=S1+(O(I)-W(I))^2*(I)*K1:S2=S2+(NO(I)-W(I))^2*(I)*K1:NEXT S=S1+S2
177 IF(W(1)<1.E-7)THENNW=NW+1*.99
178 PRINT"N";N,"THENW";NW
179 IFNW>15THENS$="STOP"
180 IFS<S0GOTO146
181 PRINT"N";N;"M";M,"S";S:PRINT:FORI=1TO8:PRINTW(I):NEXT
182 PRINT:FORI=1TO8:PRINTT(I);O(I);W(I):NEXT
183 PRINT
185 FORI=1TO8:PRINTT(I);A0(I);W(I):NEXT
186 PRINT:PRINT:I=1:A0
187 IF(W(1)<1.E-7)THENI=2:A0
190 IFW(1)<1.E-7THENI=3:A0=3
195 IFW(1)<1.E-7THENI=4:A0=4
196 IFW(1)<1.E-7THENI=5:A0=5
197 IFW(1)<1.E-7THENI=6:A0=6
198 IFW(1)<1.E-7THENI=7:A0=7
199 IFW(1)<1.E-7THENI=8:A0=8
200 IFW(1)<1.E-7THENI=9:A0=9
201 IFW(1)<1.E-7THENI=10:A0=10
202 IFW(1)<1.E-7THENI=11:A0=11
203 IFW(1)<1.E-7THENI=12:A0=12
204 IFW(1)<1.E-7THENI=13:A0=13
205 IFW(1)<1.E-7THENI=14:A0=14
206 IFW(1)<1.E-7THENI=15:A0=15
207 IFW(1)<1.E-7THENI=16:A0=16
208 IFW(1)<1.E-7THENI=17:A0=17
209 IFW(1)<1.E-7THENI=18:A0=18
210 IFW(1)<1.E-7THENI=19:A0=19
211 IFW(1)<1.E-7THENI=20:A0=20
212 IFW(1)<1.E-7THENI=21:A0=21
213 IFW(1)<1.E-7THENI=22:A0=22
214
```

Anhang B :

BASIC-Programm zur Auswertung von (3.3:24) und Liste der berechneten Parameterwerte.

```
90 OPEN2,4,1:OPEN1,4,2
92 PRINT#1,"9.99 9.99 9.99 99.999999-  99.999999-  99.999999-"
105 C=1
110 FORA=.5TO2STEP.25
115 FORB=1TO5STEP1
117 DE=0.000001
120 P2=π/2 CA=C/A:CB=C/B
130 SA=0:SL=0:SB=0
175 M%=-1
180 M%=M%+1
185 N%=-1
190 M2%=2*M%+1
200 N%=N%+1
210 N2%=2*N%+1
220 K=SQR((M2%*CA)↑2+(N2%*CB)↑2)
230 KK=K*P2:K2=EXP(KK):KN=.5*(K2+1/K2)
245 RA=M2%/(N2%*KN):RL=N2%/(M2%*KN):RB=K↑2/(M2%*N2%*KN)
260 F=(-1)↑(M%+N%)
270 SA=SA+RA*F
280 SL=SL+RL*F
281 SB=SB+RB*F
290 IFRA>DEORRL>DEORRL>DE THEN200
295 DD=0.1*DE
300 IFRA>DDORRL>DDORRL>DD THEN180
320 AL=8*SA
325 LA=8*(A/B)↑2*SL
330 BE=8*(A/C)↑2*SB
335 PRINT#2,A,B,C,AL,LA,BE
355 NEXTB,A
400 END
```

Liste der Parameter rho,eta und lamda nach (3.3:24) für verschiedene Zellendimensionen a,b und c:

a	b	c	rho	eta	lambda	a	b	c	rho	eta	lambda
.50	1.00	1.00	.455914	.081493	.537407	.50	.50	1.00	.187907	.185847	.373755
.50	2.00	1.00	.536193	.003414	.539608	.50	1.50	1.00	.523260	.018209	.541470
.50	3.00	1.00	.538911	.000105	.539016	.50	2.50	1.00	.538506	.000606	.539112
.50	4.00	1.00	.538993	.000003	.538996	.50	3.50	1.00	.538981	.000018	.538999
.50	5.00	1.00	.538995	.000000	.538995	.50	4.50	1.00	.538995	.000000	.538995
.75	1.00	1.00	1.063146	.508308	1.571454	.75	.50	1.00	.366193	.817802	1.183995
.75	2.00	1.00	1.425207	.046994	1.472201	.75	1.50	1.00	1.344321	.165562	1.509884
.75	3.00	1.00	1.453469	.003488	1.456958	.75	2.50	1.00	1.447437	.012867	1.460304
.75	4.00	1.00	1.455546	.000254	1.455801	.75	3.50	1.00	1.455105	.000943	1.456049
.75	5.00	1.00	1.455697	.000018	1.455716	.75	4.50	1.00	1.455665	.000069	1.455734
1.00	1.00	1.00	1.386864	1.386864	2.773729	1.00	.50	1.00	.476398	1.893544	2.369943
1.00	2.00	1.00	2.094806	.185614	2.280420	1.00	1.50	1.00	1.908265	.540933	2.449199
1.00	3.00	1.00	2.178238	.020392	2.198631	1.00	2.50	1.00	2.157487	.061759	2.219247
1.00	4.00	1.00	2.187334	.002213	2.189548	1.00	3.50	1.00	2.185080	.006720	2.191801
1.00	5.00	1.00	2.188317	.000240	2.188557	1.00	4.50	1.00	2.188072	.000728	2.188801
1.25	1.00	1.00	1.393477	2.671418	4.064895	1.25	.50	1.00	.541782	3.366413	3.908196
1.25	2.00	1.00	2.372841	.440695	2.813536	1.25	1.50	1.00	2.086403	1.156041	3.242445
1.25	3.00	1.00	2.521822	.059777	2.581599	1.25	2.50	1.00	2.481567	.162947	2.644515
1.25	4.00	1.00	2.542014	.008005	2.550019	1.25	3.50	1.00	2.536605	.021882	2.558487
1.25	5.00	1.00	2.544723	.001071	2.545794	1.25	4.50	1.00	2.543996	.002928	2.546924
1.50	1.00	1.00	1.265706	4.294371	5.560078	1.50	.50	1.00	.582185	5.210529	5.792715
1.50	2.00	1.00	2.339703	.807667	3.147371	1.50	1.50	1.00	1.983932	1.983931	3.967863
1.50	3.00	1.00	2.546651	.124548	2.671199	1.50	2.50	1.00	2.487543	.318604	2.806147
1.50	4.00	1.00	2.579024	.018903	2.597928	1.50	3.50	1.00	2.569924	.048547	2.618471
1.50	5.00	1.00	2.583953	.002863	2.586816	1.50	4.50	1.00	2.582572	.007358	2.589930
1.75	1.00	1.00	1.107225	6.208527	7.315753	1.75	.50	1.00	.608447	7.413198	8.021646
1.75	2.00	1.00	2.122906	1.273195	3.396102	1.75	1.50	1.00	1.734782	2.993154	4.727937
1.75	3.00	1.00	2.370903	.213812	2.584716	1.75	2.50	1.00	2.296895	.524432	2.821328
1.75	4.00	1.00	2.414219	.035203	2.449422	1.75	3.50	1.00	2.401621	.086833	2.488454
1.75	5.00	1.00	2.421428	.005773	2.427202	1.75	4.50	1.00	2.419344	.014259	2.433604
2.00	1.00	1.00	1.010615	8.391101	9.401716	2.00	.50	1.00	.626320	9.967990	10.594311
2.00	2.00	1.00	1.823656	1.823656	3.647312	2.00	1.50	1.00	1.435854	4.159472	5.595326
2.00	3.00	1.00	2.093042	.325208	2.418250	2.00	2.50	1.00	2.009535	.774342	2.783878
2.00	4.00	1.00	2.144774	.056672	2.201446	2.00	3.50	1.00	2.129310	.135929	2.265239
2.00	5.00	1.00	2.154029	.009817	2.163847	2.00	4.50	1.00	2.151300	.023596	2.174896

Anhang C:

BASIC-Programm für kriechende Zufallssuche mit normalverteilten Zufallsvektoren zur Auswertung von (5.4:2).

FLUORIDTRANSFER IM ME2PF

```
READY.

 90 OPEN1,4,2:OPEN2,4,1:OPEN3,4
 91 PRINT#1,"999 999,999  999,999   999,999  999,999"
 92 PRINT#1,"T     ME-P-F +)          (ME-P-ME +)
 93 PRINT#3
 94 PRINT#2,"      GEM       BER       GEM       BER"
100 DIMA(11),B(11),X(11),Y(11)
105 DATA39,65,66,30,50,05,32,19,20,15,11,38,6,5,4,55,1,63,1,3,0,65
110 DATA11,59,44,23,67,1,67,41,56,73,46,36,37,82,29,29 21,35,15,25 12,20
115 FORI=1TO11:READA(I):NEXT:FORI=1TO11:READB(I):NEXT
120 FORI=1TO11:PRINTI;A(I);B(I):NEXT
125 INPUT"TA,MU";TA,MU
130 INPUT"A0,SI";A0,SI
135 INPUT"K1,K2",K1,K2
140 J1=K1:J2=K2:A0=A0
145 NW=0:S0=1E30
150 NW=NW+1:Z1=RND(TI):Z2=RND(TI*Z1):ZZ=SQR(-2*LOG(Z1))*COS(2*π*Z2)*SI
151 S1=0:S2=0:S3=0
155 P1=P*3:Z1+ZZ
160 Z1=RND(-TI):Z2=RND(TI*Z1):ZZ=SQR(-2*LOG(Z1))*COS(2*π*Z2)*SI
165 K2=ABS(J2+ZZ)
170 Z1=RND(TI):Z2=RND(TI*Z1):ZZ=SQR(-2*LOG(Z1))*COS(2*π*Z2)*SI*10
175 A0=ABS(A0+ZZ)
180 WL=(EXP(K1*MU)*(K1*MU-1)+1)/(K1↑3)
185 VK=(EXP(K2*MU)*(K2*MU-1)+1)/(K2↑3)
190 VF=WL*(EXP(K1*TA)-1):VG=VK*(EXP(K2*TA)-1)
195 WL=K1/K2-K1
200 FORI=1TO11:T=I*10+3:E1=EXP(-K1*T):E2=EXP(-K2*T)
205 VI=A0*VF*E1
210 VI=A0*KL*(VF*E1-VG*E2)
215 S1=S1+(A(I)-VI)↑2
220 S2=S2+(B(I)-VI)↑2:NEXT:S0=S1+S2
240 IFNW/100=INT(NW/100)THENSI=SI*.80
250 PRINT"■":FORF=1TO19:PRINT:NEXT:PRINTNW;M% SI
255 IFS0>S0GOTO159
260 MU=MU+1:PRINTNW;M%;MU;NW:PRINT,S1;S2;S3:PRINT#3,P1;T+3
270 V=0:E=1
275 PRINT#1,I*10+3,A(I),VI,B(I),VI
279 NEXT:PRINTW1,K2:A0
281 PRINT#3,PRINT#3
283 PRINT#3,"K1 = ";K1
285 PRINT#3,"K2 = ";K2
274 PRINT#3,"A0 = ";A0
275 PRINT#3,PRINT#3,"SUMME DER ABWEICHUNGSQUADRATE GLEICH";S3
280 S0=S3:J1=K1:J2=K2:A0=A0
285 IFM%(NW,0.1*THENSI=SI*1.15
290 GOTO150
```

8. LITERATURVERZEICHNIS

(1) J. L. Beauchamp, Ann. Rev. Phys. Chem. 22, 527 (1971)

(2) G. A. Gray, Adv. Chem. Phys. 19, 141 (1971)

(3) H. Hartmann, K.-H. Lebert, K.-P. Wanczek, Fortschr. Chem. Forschung 43, 57 (1973)

(4) T. A. Lehman, M. M. Bursey, "Ion Cyclotron Resonance Spectrometry", New York : Wiley & Sons 1976

(5) H. Hartmann, K.-P. Wanczek (Hrsg.) "Ion Cyclotron Resonance Spectrometry". Berlin : Springer 1978

(6) wie (5), Band II 1982

(7) K.-P. Wanczek, Dyn. Mass Spectrom. 6, 14 (1981)

(8) T. F. Knott, M. Riggin, Can. J. Phys. 52, 426 (1974)

(9) M. Bloom, M. Riggin, Can. J. Phys. 52, 436 (1974)

(10) I. B. Woods, M. Riggin, T. F. Knott, M. Bloom, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 12, 314 (1973)

(11) M. Riggin, I. B. Woods, Can. J. Phys. 52, 456 (1974)

(12) T. E. Sharp, J. R. Eyler, E. Li, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 9, 421 (1972)

(13) W. J. Chesnavich, T. Su, M. T. Bowers, J. Chem. Phys. 65, 990 (1976)

(14) M. Allemann, H. P. Kellerhals, K.-P. Wanczek, Chem. Phys. Lett. 84, 547 (1981)

(15) J. L. Beauchamp, J. T. Armstrong, Rev. Sci. Instrum. 40, 123 (1969)

(16) J. L. Beauchamp, J. Chem. Phys. 46, 1231 (1967)

(17) H. Hartmann, K.-M. Chung, D. Schuch, J. Radtke, Theoret. Chim. Acta (Berlin) 53, 203 (1979)

(18) H. Hartmann, K.-M. Chung, D. Schuch, J. Radtke, Adv. Mass Spectrom. 8A, 115 (1980)

(19) D. Wobschall, J. R. Graham, D. P. Malone, Phys. Rev. 131, 1565 (1963)

(20) M. B. Comisarow, J. Chem. Phys. 55, 205 (1971)

(21) W. T. Huntress, J. Chem. Phys. 55, 2146 (1971)

(22) J. A. Hipple, H. Sommer, H. A. Thomas, Phys. Rev. 76, 1877 (1949)

(23) H. Sommer, H. A. Thomas, J. A. Hipple, Phys. Rev. 82, 697, (1951)

(24) Chemical and Engineering News 43, 115 (1965)

(25) J. L. Beauchamp, L. R. Anders, J. D. Baldeschwieler, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4569 (1967)
(26) R. P. Clow, J. H. Futrell, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 4, 165 (1970)
(27) wie (26) 8, 119 (1972)
(28) G. Mauclaire, R. Derai, R. Marx, Dyn. Mass Spectrom. 5, 107 (1978)
(29) R. T. McIver Jr., Rev. Sci. Instrum. 41, 555 (1970)
(30) S.-H. Lee, Dissertation, J. W. Goethe Universität Frankfurt, 1980
(31) S.-H. Lee, K.-P. Wanczek, H. Hartmann, Adv. Mass Spectrom. 8, 107 (1980)
(32) T. B. McMahon, J. L. Beauchamp, Rev. Sci. Instrum. 43, 503 (1972)
(33) R. Marx, G. Mauclaire, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 10, 213 (1973)
(34) H. S. Boyne, P. A. Franken, Phys. Rev. 123, 242 (1961)
(35) J. D. Baldeschwieler, S. S. Woodgate, Accounts Chem. Res. 4, 114 (1971)
(36) A. Warnick, L. R. Anders, T. E. Sharp, Rev. Sci. Instrum. 45, 929 (1974)
(37) J. M. S. Henis, W. Frasure, Rev. Sci. Instrum. 39, 1772 (1968)
(38) R. T. McIver Jr., Rev. Sci. Instrum. 44, 1071 (1973)
(39) D. Butts, J. B. Grimbleby, M. H. Tinker, J. Phys. E 103, 835 (1980)
(40) R. T. McIver Jr., Rev. Sci. Instrum. 44, 1071 (1973)
(41) wie (40) 48, 78 (1977)
(42) wie (40) 49, 111 (1978)
(43) R. T. McIver Jr., R. C. Dunbar, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 7, 471 (1971)
(44) D. Wobschall, Rev. Sci. Instrum. 36, 466 (1965)
(45) R. T. McIver Jr., R. L. Hunter, E. B. Ledford, M. Locke, T. J. Francl, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 39, 65 (1981)
(46) M. B. Comisarow, A. G. Marshall, Chem. Phys. Lett. 25, 282 (1974)
(47) M. Allemann, H. P. Kellerhals, K.-P. Wanczek, Chem. Phys. Lett. 75, 328 (1980)
(48) J. L. Franklin (Hrsg.), "Ion - Molecule - Reactions". London : Butterworths 1972

(49) P. Ausloos (Hrsg.), "Interactions between Ions and Molecules". New York : Plenum Press 1974

(50) P. Ausloos (Hrsg.), "Kinetics of Ion - Molecule - Reactions". New York : Plenum Press 1979

(51) M. T. Bowers (Hrsg.), "Gas Phase Ion Chemistry". New York : Academic Press 1979

(52) D. Schuch, Dissertation, J. W. Goethe Universität Frankfurt, 1982

(53) G. Baykut, Dissertation, J. W. Goethe Universität Frankfurt, 1980

(54) O.-R. Hartmann, Dissertation, J. W. Goethe Universität Frankfurt, 1977

(55) Z. C. Profous, Dissertation, J. W. Goethe Universität Frankfurt, 1976

(56) G. C. Goode, A. J. Ferrer-Correia , K. R. Jennings, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 5, 229 (1970)

(57) J. F. Paulson, Adv. Chem. Ser. 58, 28 (1966)

(58) J. L. Morruzi, J. T. Dakin, J. Chem. Phys. 49, 5000 (1968)

(59) J. Schaefer, J. M. S. Henis, J. Chem. Phys. 49, 5377 (1968)

(60) E. E. Ferguson, Adv. Electron. Electron Phys. 24, 23 (1968)

(61) J. M. Warman, R. W. Fessenden, J. Chem. Phys. 49, 4918 (1968)

(62) J. A. Stockdale, R. N. Compton, R. W. Reinhardt, Bull. Amer. Phys. Soc. 14, 260 (1968)

(63) P. J. Chantry, J. Chem. Phys. 51, 3369; 51, 3380 (1969)

(64) J. F. Paulson, J. Chem. Phys. 52, 959 (1970)

(65) W. E. Wentworth, E. Chen, R. Freeman, J. Chem. Phys. 55, 2075 (1971)

(66) J. F. Paulson loc. cit. (48), S. 77

(67) D. A. Parkes, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 2103 (1972)

(68) R. Marx, G. Mauclaire, F. C. Fehsenfeld, D. B. Dunkin, E. E.Ferguson, J. Chem. Phys. 58, 3267 (1973)

(69) T. D. Tiernan, R. P. Clow, Adv. Mass Spectrom. 6, 295 (1974)

(70) D. G. Hopper, A. C. Wahl, R. L. C. Wu, T. D. Tiernan, J. Chem. Phys. 65, 5474 (1976)

(71) H. Shimamori, R. W. Fessenden, J. Chem. Phys. 68 2757 (1978)

(72) S. E. Buttrill Jr., J. Chem. Phys. 50, 4125 (1968)

(73) A. G. Marshall, S. E. Buttrill Jr., J. Chem. Phys. 52, 2752 (1970)

(74) A. G. Marshall, J. Chem. Phys. 55, 1343 (1971)
(75) J. M. S. Henis, C. A. Mabie, J. Chem. Phys. 53, 2999 (1970)
(76) R. T. McIver Jr., loc. cit. (5), Seite 97
(77) R. Celotta, R. Bennet, J. Hall, M. W. Siegal, J. Levine, Bull. Amer. Phys. Soc. 15, 1515 (1970)
(78) M. McFarland, D. B. Dunkin, F. C. Fehsenfeld, A. L. Schmeltekoof, E. E. Ferguson, J. Chem. Phys. 56, 2358 (1972)
(79) G. Fodor, "Laplace Transforms in Engineering". Budapest : Akademiai Kiado 1965
(80) U. Troltenier, Vorlesung über Optimierungsstrategien, J. W. Goethe Universität Frankfurt, 1981
(81) I. Rechenberg, "Evolutionsstrategie: Optimierung technischer Systeme nach Prinzipien der biologischen Evolution". Stuttgart-Bad Cannstadt : Frommann - Verlag 1973
(82) H. P. Schwefel, "Numerical Optimization of Computer Models". New York : J. Wiley & Sons 1981
(83) T. B. McMahon, J. L. Beauchamp, Rev. Sci. Instrum. 42, 1632 (1971)
(84) H. S. W. Massey, "Negative Ions". Cambridge : University Press 1976
(85) L. A. Viehland, E. A. Mason, J. H. Whealton, J. Chem. Phys. 62, 4715 (1975)
(86) K.-M. Chung, H. Hartmann, loc. cit. (5), S. 17
(87) J. D. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids". New York : J. Wiley & Sons 1964
(88) P. Langevin, Ann. Chim. Phys. 5, 245 (1905)
besser zugänglich in: E. W. McDaniel, "Collision Phenomena in Ionized Gases". New York : J. Wiley & Sons 1964 als Anhang
(89) G. Giomousis, B. P. Stevenson, J. Chem. Phys. 29, 294 (1958)
(90) T. M. Miller, B. Bederson, Adv. Atom Mol. Phys. 13, 1 (1977)
(91) E. W. McDaniel, E. A. Mason, "The Mobility and Diffusion of Ions in Gases". New York : J. Wiley & Sons 1973
(92) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 43, 1103 (1915)
(93) R. Fürth in: P. Frank (Hrsg.), "Differentialgleichungen der Physik". Bd. II, New York: Dover Publications 1961
(94) N. S. Goel, N. Richter-Dyn, "Stochastic Models in Biology". New York : Academic Press 1974
(95) M. Abramowitz, I. A. Stegun, "Handbook of Mathematical Functions". New York : Dover Publications 1965

(96) I. S. Gradshteyn, I. M. Ryzhik, "Table of Integrals, Series and Products". New York : Academic Press 1965
(97) S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys. 15, 1 (1943)
(98) G. E. Uhlenbeck, L. S. Ornstein, Phys. Rev. 36, 823 (1930)
(99) F. Zernicke in: H. Geiger, K. Scheel (Hrsg.) "Handbuch Physik", Bd. III, S. 448 ff. Heidelberg : Springer 1928
(100) A. Sommerfeld, "Theoretische Physik", Bd. VI, S. 57 ff. Thun : Deutsch 1978
(101) G. Arfken, "Mathematical Methods for Physicists". New York : Academic Press 1970
(102) A. R. Mitchell, D. F. Griffiths, "The Finite Difference Method in Partial Differential Equations". New York : Wiley & Sons 1980
(103) W. Lash Miller, A. R. Gordon, J. Phys. Chem. 35, 2785 (1931)
(104) I. N. Sneddon, "Spezielle Funktionen der mathematischen Physik". Mannheim : Bibliographisches Institut 1963
(105) W. L. Hays, "statistics". London : Holt 1969
(106) B. S. Freiser, J. L. Beauchamp, Chem. Phys. Lett. 35, 35 (1975)
(107) R. T. McIver Jr., persönliche Mitteilung
(108) R. L. Hunter, R. T. McIver Jr.,Chem. Phys. Lett. 49, 577 (1977)
(109) R. L. Hunter, R. T. McIver Jr., Anal. Chem. 51, 699 (1979)
(110) J. E. Bartmess, G. Caldwell, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 41, 125 (1981)
(111) D. Holtz, J. L. Beauchamp, J. R. Eyler, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7045 (1970)
(112) R. H. Staley, J. L. Beauchamp, J. Amer. Chem. Soc. 96, 6252 (1974)
(113) R. R. Cordermann, J. L. Beauchamp,Inorg. Chem. 17, 1585 (1978)
(114) K.-P. Wanczek, G.-V. Röschenthaler, Dyn. Mass Spectrom. 4, 163 (1976)
(115) K.-P. Wanczek, H. Hartmann, G.-V. Röschenthaler, Adv. Mass Spectrom. 7, 1301 (1978)
(116) O.-R. Hartmann, K.-P. Wanczek, H. Hartmann, loc. cit. (5)
(117) K.-P. Wanczek, Z. Naturforsch. 31a, 414 (1976)
(118) K.-H. Rudolph, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1968
(119) G. M. Bogolyubov, N. N. Grishin, A. A. Petrov, Zh. Obsh. Khim. 39, 1808 (1969)
(120) F. Seel, K.-H. Rudolph, Z. Anorg. Allg. Chem. 363, 233 (1968)

(121) T. A. Blazer, R. Schmutzler, I. K. Gregor, Z. Naturforsch. 24b, 1081 (1969)
(122) R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 410, (1964)
(123) M. Lappert, J. B. Pedley, B. T. Wilkins, O. Stelzer, E. Unger, JCS Dalton Transactions 1207 (1975)
(124) H. Bock, Pure and Applied Chemistry 44, 343 (1975)
(125) E. Wiberg, M. Van Ghemen, G. Müller- Schiedmayer, Angew. Chem. 75, 814 (1963)
(126) G.-V. Röschenthaler, private Mitteilung
(127) D. P. Ridge, J. L. Beauchamp, J. Chem. Phys. 64, 2735 (1976)
(128) S. Chapman, T. G. Cowling, "The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases", Cambridge : University Press 1970
(129) S. L. Lin, J. M. Bardsley, J. Chem. Phys. 66, 435 (1977)
(130) G. E. Streit, T. W. Newton, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 38, 105 (1981)

Herrn Prof. Dr. H. Hartmann danke ich sehr für die Überlassung des Themas und die Ermöglichung der Durchführung , für das in meine Person gesetzte Vertrauen, für sein Interesse am Fortschreiten dieser Arbeit und für hilfreiche Diskussionen. Außerdem verdanke ich Herrn Prof. Dr. H. Hartmann wertvolle Anregungen, die über den Rahmen dieser Arbeit weit hinausreichen.
Herrn Prof. Dr. K.-P. Wanczek möchte ich für vielfältige und tatkräftige Hilfe bei der Durchführung der Experimente, ausführliche Diskussion meiner Ergebnisse und die kritische Durchsicht des Manuskripts sehr danken.
Herrn Dr. G. Baykut danke ich herzlich für seine umfangreiche Einführung in die Techniken des ICR-Experiments, seine umfassende Hilfsbereitschaft sowie die Erlaubnis, zwei Abbildungen aus seiner Dissertation hier wiederzugeben.
Herrn Dr. K.-M. Chung möchte ich für eine Einführung in die Theorie der ICR und für fruchtbare Diskussionen danken.
Eine bedeutende Unterstützung war die ständige Bereitschaft von Dr. D. Schuch, eingehende Diskussionen zu führen.
Allen Angehörigen des Instituts für physikalische Chemie danke ich für die angenehme Zusammenarbeit.
Insbesondere danke ich dem Leiter der Werkstatt, Herrn Spitzer, für versierten Rat und schnelle Hilfe bei technischen Problemen, den Herren Gutberlet und Röder für die prompte Erledigung von eiligen Glasarbeiten und Frau Baumgärtner für die gekonnte Anfertigung der Zeichnungen.
Meinem Freund J. Plump möchte ich für die technische Unterstützung danken, die zum Zustandekommen dieser Arbeit einen wichtigen Beitrag geleistet hat.
Meiner Frau möchte ich für wertvolle Anregungen bei mathematischen Fragestellungen, aber vor allem für ihre Geduld und Nachsicht von Herzen danken.

Meine akademischen Lehrer waren :

F. Becker, Brehm, Bock, Comes, tom Dieck, Dreizler, Fasold, B. Fink, Fritz, Gerhardt, Grabner, Hainer, H. Hartmann, Haug, Helfrich, Hensen, Jelitto, H. Kessler, Kiefer, Langbein,Leibfritz, Martienssen, Maruhn, K. H. Müller, Papula, Quinkert, Ried, Roesky, Sterzel, Stohrer, Troltenier, Trömel, Wanczek, Weidmann, Wilk.

LEBENSLAUF

31. Juli 1953	Am 31.Juli 1953 wurde ich als zweites Kind des Biologen Horst Radtke und der Kindergärtnerin Gerlinde Radtke, geb. Roth, in Frankfurt am Main geboren.
Ostern 1960- Ostern 1964	Besuch der Grundschule (Robert-Blum-Schule) in Frankfurt-Höchst.
Ostern 1964- Juni 1972	Besuch des Gymnasiums (Leibniz-Schule) in Frankfurt-Höchst bis zum Abschluß mit der Allgemeinen Hochschulreife.
Oktober 1972	Beginn des Studiums der Chemie an der J. W. Goethe-Universität in Frankfuert am Main.
Februar 1975	Diplom-Chemiker-Vorexamen
August 1977- Februar 1978	Anfertigung einer Diplomarbeit mit dem Thema "Theoretische Modellbetrachtung über Chemisorption mit Hilfe von LCAO-Oberflächenzuständen" am Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main unter Leitung von Prof. Dr. H. Hartmann.
Februar 1978	Diplom-Chemiker-Hauptexamen
April 1978- Mai 1983	Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main unter Leitung von Prof. Dr. H. Hartmann.
November 1980	Seit dem 1.November 1980 bin ich wissenschaftlicher Mitarbeiter von Prof. Dr. H. Hartmann.
	Seit Januar 1981 bin ich mit meiner Frau Edelgard verheiratet; wir führen den Ehenamen Rasch. Am 4.3.1981 wurde unser Adoptivsohn Timo und am 1.3.1982 unser Sohn David geboren.

Druck und Verarbeitung: copy shop, darmstadt, tel. 21353